

Über Reaktionen von Seleniden mit
Halogenverbindungen des Kohlen-
stoffs, Siliziums, Germaniums und Zinns

von

HEINZ RUF

1960

ÜBER REAKTIONEN VON SELENIDEN MIT HALOGENVERBINDUNGEN
DES KOHLENSTOFFS, SILIZIUMS, GERMANIUMS UND ZINNS

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Heinz R u f

aus

Hambach/Rhpf.

September 1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max S c h m i d t
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon W i b e r g
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1960

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1959 bis September 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. M. SCHMIDT durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Priv. Doz. Dr. Max SCHMIDT,

möchte ich an dieser Stelle für die mir jederzeit bereitwillig erteilten Ratschläge sowie für seine Anregungen und die bei der Durchführung der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln danke ich gleichzeitig dem Vorstand unseres Instituts,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon WIBERG,

sehr herzlich.

Ferner danke ich Herrn cand. chem. H. PIHAN für seine Mithilfe auf präparativem Gebiet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555206_0064

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Ergebnisse	2
I. Reaktion von Dihalogenkohlenwasserstoffen mit Seleniden	2
1. Allgemeines und Literatur	2
2. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumselenid bzw. Selenwasserstoff	7
a. Darstellung von Natriumselenid	7
b. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in wäßrigem Alkohol	8
c. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in reinem Alkohol	9
α) Isolierung eines festen Körpers der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Se})_x$	9
β) Isolierung eines goldgelben Öls	11
d. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in Äther als Reaktionsmedium	13
e. Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin im Bombenrohr bei Raumtemperatur	14
3. Reaktion von 1,2-Dihalogenäthan mit Natriumselenid	16
a. Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Natriumselenid in Äthanol	16
b. Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Natriumselenid in Äthanol bei -10°C	18
c. Ergebnis	19
4. Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid	19
a. Allgemeines	19

b. Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid	20
5. Zusammenfassung	21
II. Umsetzungen von Methylenchlorid mit Polysele- niden	22
1. Allgemeines	22
2. Darstellung eines Poly-Methylen-diselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$	24
3. Darstellung eines Poly-Methylen-triselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$	25
4. Darstellung eines Poly-Methylen-tetraselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$	26
5. Zusammenfassung	27
III. Reaktion von Chloroform mit Natriumselenid . . .	28
1. Allgemeines	28
2. Darstellung eines Polymeren der Zusammen- setzung $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$	29
IV. Reaktion von Methylenchlorid mit Natrium- tellurid Na_2Te	30
1. Literatur	30
2. Darstellung von Natriumtellurid	31
3. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium- tellurid in Äthanol	32
4. Zusammenfassung	33
V. Reaktionen von alkylierten bzw. arylierten Mono- und Dihalogeniden des Siliziums, Ger- maniums, Zinns mit Natriumselenid	33
1. Reaktion von methylierten Chlorsilanen mit Natriumselenid bzw. Natriumdiselenid	33
a. Allgemeines	33
b. Darstellung von Hexamethyldisilselan . . .	34
c. Darstellung von cyclischem Hexamethyltri- silselan	35
d. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumdiselenid	39

	Seite
2. Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid	39
a. Allgemeines	39
b. Isolierung eines trimeren, cyclischen Dimethylgermaniumselenids	40
c. Bildung eines polymeren Dimethylgermaniumselenids	42
3. Reaktionen von Triphenylchlorzinn bzw. Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid	43
a. Allgemeines	43
b. Darstellung eines trimeren, cyclischen Dimethylzinnseleids	45
4. Zusammenfassung	47
C. Beschreibung der Versuche	49
I. Reaktionen von Dihalogenkohlenwasserstoffen mit Seleniden	49
1. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumselenid bzw. Selenwasserstoff	49
a. Darstellung von Natriummonoselenid	49
b. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in wäßrigem Alkohol	50
c. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid in reinem Alkohol	52
d. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid in Diäthyläther als Reaktionsmedium	59
e. Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin im Bombenrohr bei Raumtemperatur	60
2. Reaktionen von 1,2-Dihalogenäthan mit Natriumselenid	62
a. Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Natriumselenid in Äthanol	62
b. Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Natriumselenid in Äthanol bei -10°C	64

3. Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit Natrium-selenid	65
II. Umsetzung von Methylenchlorid mit Polyseleniden	68
1. Darstellung von Natriumdiselenid Na_2Se_2 . . .	68
2. Darstellung eines Poly-Methylen-diselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$	69
3. Darstellung eines Poly-Methylentriselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$	70
4. Darstellung eines Poly-Methylentetraselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$	72
III. Reaktion von Chloroform mit Natriumselenid . . .	76
Darstellung eines Polymeren der Zusammen-setzung $[(\text{CH})_2\text{Se}_3]_x$	76
IV. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumtellurid	78
1. Darstellung von Natriumtellurid	78
2. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium-tellurid	79
V. Reaktionen von alkylierten bzw. arylierten Mono- und Dihalogeniden des Siliziums, Ger-maniums und Zinns mit Natriumselenid	81
1. Reaktion von methylierten Chlorsilanen mit Natriumselenid bzw. Natriumdiselenid	81
a. Darstellung von Hexamethyldisilselan . . .	81
b. Darstellung von cyclischem Hexamethyltri-silselan	84
c. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumdiselenid	87
2. Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid	88
a. Isolierung eines trimeren, cyclischen Dimethylgermaniumselenids	88
b. Bildung eines polymeren Dimethylgermanium-selenids	91

3. Reaktionen von Triphenylchlorzinn bzw. Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid	93
a. Darstellung eines Bis-Triphenylzinnselenids	93
b. Darstellung eines trimeren, cyclischen Dimethylzinnselenids	96

D. Zusammenfassung	99
------------------------------	----

E. Literatur	104
------------------------	-----

A. A U F G A B E N S T E L L U N G

Umsetzungen von Methylenchlorid mit Alkalisulfid und Polysulfiden wurden in jüngster Zeit in unserem Arbeitskreis eingehend untersucht. Es war der Zweck vorliegender Arbeit, zunächst einmal das Verhalten der entsprechenden Selenide gegenüber bifunktionellen Halogenkohlenwasserstoffen zu studieren. Die Untersuchungen sollten dann auf die schwereren Homologen des Kohlenstoffs ausgedehnt und dabei die Möglichkeit der Bildung von Si-Se-Si-, Ge-Se-Ge- und Sn-Se-Sn-bindungen geprüft werden.

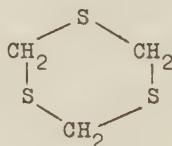
Im folgenden wird beschrieben, wie diese Aufgabe gelöst werden konnte und wie dabei eine Reihe neuer interessanter Verbindungen erhalten wurde.

B. B E S C H R E I B U N G D E R E R G E B N I S S E

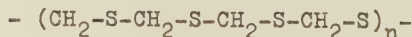
I. Reaktion von Dihalogenkohlenwasserstoffen mit Seleniden.

1. Literatur und Allgemeines

Von den organischen Schwefelverbindungen haben die Polythioäth¹⁾ eine nicht geringe Bedeutung erlangt. Niedere und höhere Polymere dieser Art sind schon recht lange bekannt. A.W. HOFMANN¹⁾ fand im Jahre 1868 bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine salzsauere Formalinlösung einen trimeren Thioformaldehyd folgender Struktur:



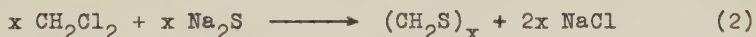
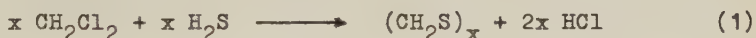
Auch hochpolymere Thioformaldehyde sind in der Literatur beschrieben worden. A. WOHL²⁾ berichtete zum Beispiel im Jahre 1886 von einem unlöslichen polymeren Thioformaldehyd, den er durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Hexamethylentetramin erhalten hatte:



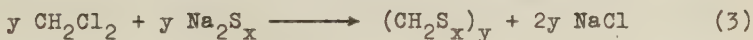
Einen polymeren aliphatischen Thioäther, welcher in Alkohol

löslich ist, hat J. de LATTRE ³⁾ erhalten.

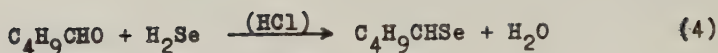
Solche Verbindungen von Schwefel mit Kohlenwasserstoffresten der aliphatischen Reihe lassen sich auch durch Umsetzung von geeigneten aliphatischen Dihalogenverbindungen, zum Beispiel von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff oder mit Alkalisulfiden verhältnismäßig leicht darstellen (M. SCHMIDT und K.O. BLÄTTNER ⁴⁾). A. HUSEMANN ⁵⁾ hatte ja schon 1863 aus Methylenjodid und Natriumsulfid Thioparaformaldehyd dargestellt. Methylenchlorid läßt sich auf diese Weise in einen hochpolymeren Thioäther überführen, welcher die Eigenschaften der oben erwähnten Polymeren hat; dabei spaltet sich Chlorwasserstoff bzw. Alkalichlorid ab:



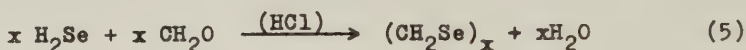
Setzt man an Stelle von Alkalisulfiden Alkalidisulfide oder Alkalipolysulfide mit Dihalogenkohlenwasserstoffen um, zum Beispiel mit Methylenchlorid, dann bekommt man in analoger Weise die entsprechenden Di- bzw. Polysulfide der Kohlenwasserstoffe, ebenfalls unter Abspaltung von Alkalichlorid ⁴⁾:



Selen ist im Periodensystem der Elemente das nächst höhere homologe Element des Schwefels. Als solches vermag es auf Grund seiner chemischen Verwandtschaft zum Schwefel organische Verbindungen zu liefern, welche den Thioäthern in Aufbau und Verhalten analog sind: die Selenoäther. Ein Polyselenoäther, der in seinem Aufbau den oben erwähnten Thioformaldehyden entspricht, wurde zum ersten Mal 1915 von L. VANINO und A. SCHINNER ⁶⁾ dargestellt. Ein Selenovaleraldehyd war bereits 1871 von A. SCHRÖDER ⁷⁾ durch Umsetzung von Selenwasserstoff mit Valeraldehyd in salzsaurer Lösung erhalten worden:



L. VANINO und A. SCHINNER nannten ihr selenhaltiges Produkt Selenoformaldehyd. Zur Darstellung des Körpers verwandten die Autoren - wie A. SCHRÖDER - die HOFMANN'sche Methode, indem sie an Stelle von Schwefelwasserstoff Selenwasserstoff auf eine salzsauere Formaldehydlösung einwirken liessen:

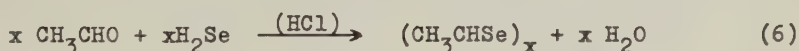


Gemäss der Doppelbindungsregel, nach welcher nur die Elemente der zweiten Periode allgemein zur Ausbildung von Doppelbindungen tendieren, war zu erwarten, daß der Selenoformaldehyd genauso wie der Thioformaldehyd nicht monomer, sondern polymer auftritt. Die Bezeichnung "Aldehyd" ist schon deshalb formal nicht richtig. Sie soll jedoch nur die Tatsache zum Ausdruck bringen, daß Selen als höheres Homologes zum Sauerstoff diesen in einer Verbindungsklasse vertritt, welche durch die Bindungsweise des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff in besonderer Weise charakterisiert wird, zum Beispiel im Reduktionsvermögen der Aldehydgruppe. Dieses Reduktionsvermögen fehlt natürlich dem Selenoformaldehyd ⁸⁾. Man kann diese Verbindung auch Methylselenid nennen.

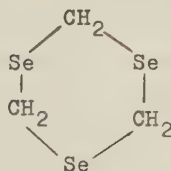
Bei der in Gleichung 5 dargestellten Reaktion erhielten die Forscher zunächst nach 2 - 3 Stunden eine weiße Trübung. Nach zweitägigem Stehen setzte sich eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit und einer weißen, festen Substanz ab. In einem zweiten Versuch verwandten sie die dreifache Menge an konzentrierter Salzsäure des ersten Versuchs und erhielten dabei eine bedeutend bessere Ausbeute. Beim Umkristallisieren des festen Stoffes in Alkohol bildeten sich säulenförmige Kristalle, welche lichtempfindlich waren und sich besonders bei der Einwirkung des Sonnenlichts hellgrün färbten.

Die Kristalle waren unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Benzol. Daher war eine Molekulargewichtsbestimmung in einem dieser Lösungsmittel nicht möglich. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 215°C. Die Ausbeute betrug ca. 50 % der Theorie.

In gleicher Weise erhielten L. VANINO und A. SCHINNER durch Umsetzung von Acetaldehyd mit Selenwasserstoff in stark salzsaurer Lösung Selenoacetaldehyd:



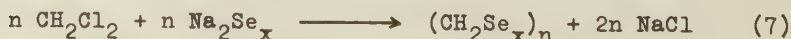
H.J. BRIDGER und R.W. PITTMANN⁸⁾ führten mit Formaldehyd die gleiche Reaktion durch und bekamen als Reaktionsprodukt je nach Salzsäurekonzentration zwei äußerlich verschiedene Körper, Zunächst erhielten sie - ähnlich wie L. VANINO und A. SCHINNER - ein gelbes Pulver, das einen Schmelzpunkt von 210°C hatte. Die analytischen Untersuchungen dieses Stoffes stimmten mit der Formel $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ überein. Der Körper zeigte keine den Aldehyden charakteristische Reaktionen. Die Autoren bestimmten auch das Molekulargewicht durch Siedepunkterhöhung in Xylol. Das Molgewicht betrug 262. Das theoretische Molekulargewicht für einen trimeren Selenoformaldehyd $(\text{CH}_2\text{Se})_3$ beträgt 279. Sie vermuteten einen cyclischen Bau des Selenids:



Außer dem festen Stoff, den H.J. BRIDGER und R.W. PITTMANN erhielten, fanden sie bei Anwendung niedrigerer HCl-Konzentration ein goldgelbes, stinkendes, nichtflüchtiges Öl. Dieses Öl hatte einen Selengehalt von 73,2 %. Der theoretische Selengehalt von Selenoformaldehyd der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ beträgt 84,9 %. Selbst bei niederstem Druck ließ sich das Öl nicht destillieren. Sie nahmen an, daß das Öl ein verunreinigtes Produkt ist.

T.G. PEARSON, R.H. PURCELT und G.S. SAIGH ⁹⁾ stellten Selenoformaldehyd dar, indem sie freie Methylenradikale auf einen Selenspiegel einwirken ließen. Dabei erhielten sie blaßgelbe Nadeln, welche sich unter dem Einfluß des Lichtes grünlich färbten, eine Beobachtung, die den Beschreibungen von L. VANNINO und A. SCHINNER entspricht. Die erwähnten Autoren hielten jedoch zunächst einen nach ihren Angaben metastabilen Körper in Händen, der einen Schmelzpunkt von 66° C hatte und sich erst im Laufe von 3 Wochen in eine stabile Form verwandelte. Letztere bestand aus Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 205 - 215° C.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, solche Selenoformaldehyde durch Umsetzung von bifunktionellen Halogenkohlenwasserstoffen, besonders von Methylenchlorid mit Natriumselenid darzustellen. Ferner sollte Methylenchlorid in Analogie zu den von K.O. BLÄTTNER ⁴⁾ durchgeführten Reaktionen zwischen Methylenchlorid und Alkalipolysulfiden mit Natriumpolyseleniden umgesetzt werden. Dabei waren den Methylenpolysulfiden analoge Methylenpolyselenide zu erwarten. Die gewünschten Reaktionen sollten nach folgender allgemeiner Gleichung ablaufen:



Im Falle $x = 1$ sollte der Selenoformaldehyd entstehen.

2. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumselenid

bezw. Selenwasserstoff

a. Darstellung von Natriummonoselenid

Für die Gewinnung von definiertem Natriummonoselenid Na_2Se steht praktisch nur eine brauchbare Methode zur Verfügung. W. KLEMM, H. SODOMANN und P. LANGMESSER ¹⁰⁾ lösten eine bekannte Menge Natrium in flüssigem Ammoniak auf und setzten aus einer Birne die berechnete Menge schwarzen Selens zu (Versuch 1). Den Endpunkt, bei dem sich alles Natrium mit Selen umgesetzt hat, erkennt man leicht am Farbumschlag der blauen Lösung nach weiß. Natriummonoselenid ist farblos und in flüssigem Ammoniak unlöslich. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks hinterbleibt das gewünschte Produkt. Die günstige Darstellungsmethode wird auch von G. BRAUER ¹¹⁾ in seinem Handbuch beschrieben. Andere Methoden der Darstellung wie die direkte Vereinigung von metallischem Natrium mit Selen beim Erhitzen nach H. UELSMANN ¹²⁾, oder die Reduktion von Natriumselenit mittels Kohle nach den Angaben von Sh. MUSPRATT ¹³⁾, F. WÖHLER und J. DEAN ¹⁴⁾ führen zu keinen einheitlichen Seleniden. B. RATHKE ¹⁵⁾ und C.L. JACKSON ¹⁶⁾ haben gezeigt, daß letztere Methode zu einem Gemisch von Mono- und Diseleniden führt, welche ihrerseits verunreinigt sind. Die Methode nach W. KLEMM, H. SODOMANN, P. LANGMESSER und C. HUGOT genießt schon deshalb den Vorzug, weil sich mit Hilfe des Ammoniaks der Luftsauerstoff leicht aus dem Reaktionsgefäß verdrängen läßt. Denn die Metallselenide zersetzen sich nach C. FABRE ¹⁷⁾ an der Luft sehr rasch unter Rotfärbung und zerfließen zunächst in undefinierte Polyselenide und schließlich in elementares Selen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, unter Sauerstoffausschluß zu arbeiten. Bei unseren Versuchen hat sich der käufliche, nachgereinigte Stickstoff als Füllgas im Reaktionsgefäß bewährt.

b. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid
in wässrigem Alkohol

4 g Natriummonoselenid wurden in einer Mischung von gleichen Teilen Äthanol und Wasser unter Stickstoffatmosphäre gelöst und anschließend mit einer Lösung von 3 g Methylenchlorid in 50 ml Äthanol versetzt (Versuch 2). Die Reaktionsmischung wurde gerührt, etwa eine Stunde lang am Rückfluß gekocht und danach abgekühlt. Am anderen Morgen waren am Boden des Gefäßes feine Kristalle zu erkennen. Die braune Lösung wurde abfiltriert und die Kristalle mit Wasser gewaschen. Dabei ging weitaus der größte Teil der Festsubstanz in Lösung, wobei er sich mit Silbernitrat als Kochsalz identifizieren ließ. Auf dem Filter verblieb nur sehr wenig Festsubstanz, welche silbrig-glänzend aussah und in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löslich war. Die Ausbeute nach einer Stunde Reaktionszeit war so gering, daß eine genaue Analyse nicht möglich war.

Zur Erhöhung der prozentualen Ausbeute wurde der Versuch wiederholt (Versuch 3), wobei die Reaktionszeit auf 5 Stunden erhöht wurde. 1,5 g Natriumselenid wurden zu diesem Zweck in ca. 10 ml Wasser aufgelöst. Das Wasser war vorher zur Entfernung des darin gelösten Sauerstoffs unter Stickstoff ausgekocht worden (siehe Anmerkung). Diese Lösung wurde mit 1,1 g Methylenchlorid in 12 ml Äthanol versetzt und unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte die dunkelbraun gefärbte Lösung am Boden beachtliche Mengen eines festen Körpers. Nach Filtration lag ein schmutzig gelber, mercaptanartig riechender Körper von schmieriger Beschaffenheit vor, der sich durch Digerieren in Benzol mit dem Spatel allmählich pulverisieren ließ. Die Analyse der Substanz (Versuch 4) ergab einen Selengehalt von 39,08 % gegenüber dem theoretischen Selengehalt für $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ von 84,95 %. Das Produkt enthielt vermutlich noch erhebliche Mengen Wasser und Kochsalz okkludiert.

Die Selenanalysen der vorliegenden Arbeit sind wie folgt durchgeführt worden: Der Aufschluß fand in der Bombe nach B. WURTZSCHMITT ²⁰⁾ statt. Nach dem Ansäuern des mit Wasser aufgenommenen Aufschlußguts wurde das Selen, das nach E.H. SHAW jr. und E. EMMERT REID ²¹⁾ als selenige Säure vorliegt, mit Schwefeldioxyd zum elementaren Selen reduziert und als solches gewogen. (H. ROSE ²²⁾, V. LENHER und C.H. KAO ²³⁾).

Anmerkung: Reines Wasser kann durch Auskochen leicht von gelöster Luft befreit werden; H. LUX ¹⁸⁾. Noch besser dient diesem Zweck eine Vakuumsublimation; J.H. HIBBEN ¹⁹⁾.

c. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium- monoselenid in reinem Alkohol

α) Isolierung eines festen Körpers

Die Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in wäßrigem Medium führte nur zu einem sehr unreinen Polymerisat. Daher wurde der Versuch unternommen, als Reaktionsmedium für die Umsetzung der beiden Stoffe Äthanol allein zu verwenden (Versuch 5). Dazu gelangten 6 g Natriummonoselenid, die in ca. 90 ml Äthanol gelöst waren, mit 4,4 g Methylenchlorid zur Reaktion. Nach 2 - 3 Stunden Kochen am Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre begann neben Kochsalz ein grau-grüner, fester Körper sich abzuscheiden. Nach 5 1/2 Stunden war die Reaktion beendet und die erkaltete, gelbe alkoholische Lösung konnte durch Filtration von den Feststoffen getrennt werden. Der feste Stoff wurde zuerst mit heißem Äthanol, dann mit warmem Wasser gut ausgewaschen, wobei alles Kochsalz in Lösung ging und auf diese Weise von dem entstandenen Polymerisat getrennt werden konnte. Das schmutzig-graue Polymerisat wurde im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 2 g; das sind

45 % der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge Natriummonoselenid. Der pulverige Polymerkörper war unlöslich in Äthanol, Äther, Dioxan, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Eine geringe Löslichkeit in Benzol erlaubte es, den Stoff umzukristallisieren (Die Löslichkeit betrug ca. 1,6 g Substanz in 1 Liter siedendem Benzol). Dabei bildeten sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 213° C.

Die Elementaranalyse dieser Kristalle ergab folgende Werte (Versuch 6):

84,50 % Selen	(Theorie: 84,9 % Se)
12,63 % Kohlenstoff	(" : 12,9 % C)
2,35 % Wasserstoff	(" : 2,2 % H)

Die so erhaltene Substanz ist beständig und zeigt selbst nach Monaten keine Veränderung. Die von L. VANINO und A. SCHINNER an ihrem Produkt beobachtete Lichtempfindlichkeit konnte an dem von uns dargestellten Körper nicht bestätigt werden. Die hellgelben Kristalle haben einen schwachen, unangenehmen Geruch, der an Mercaptan erinnert. Beim Erhitzen über der Flamme auf der Spatelspitze verbrennen sie mit fahlblauer Flamme. Der von uns ermittelte Schmelzpunkt liegt um 3° C höher als der von BRIDGER und PITTMANN angegebene.

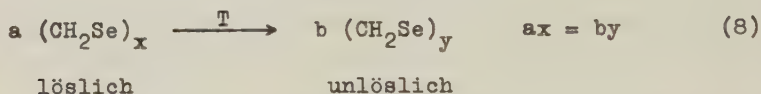
Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach RAST (Versuch 7) ergab sich ein Molgewicht von 654, was einem heptameren Methylselenid entspricht. Jedoch fanden H.H. BRIDGER und R.W. PITTMANN ⁸⁾ an ihrer Substanz durch Siedepunkterhöhung in Xylol ein Molekulargewicht von 262. Das theoretische Molekulargewicht für einen trimeren Selenoformaldehyd $(\text{CH}_2\text{Se})_3$ beträgt 279. Leider haben BRIDGER und PITTMANN keine genaueren Details über ihre Methode der Molekulargewichtsbestimmung, zum Beispiel über die Größe des bei der Berechnung verwendeten eboullioskopischen Faktors angegeben. Der eboullioskopische Faktor für Xylol war in der Literatur

nicht aufzufinden. Wenn es sich bei diesem Körper wirklich um den trimeren Selenoformaldehyd handelt, so ist es beachtlich, daß er sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel völlig auflöst. Der ihm analog gebaute, schon 1868 von A.W. HOFMANN dargestellte trimere Thioformaldehyd (Fp. 215° C) löst sich in Benzol und Aceton gut ²⁴⁾. Der trimere Selenoformaldehyd wäre nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eher in dem gelben Öl zu suchen, das schon H.J. BRIDGER und R.W. PITTMANN in ihrer Veröffentlichung erwähnten. Dieses gold-gelbe, stinkende Öl entstand auch bei unserer Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid neben dem oben beschriebenen kristallinen Festkörper und soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

β) Isolierung eines goldgelben Öls

Das in Versuch 5 bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid erhaltene gelbe alkoholische Filtrat wurde in einer Porzellanschale auf dem Dampfband eingedampft (Versuch 8). Nach Aufnahme des dabei zurückgebliebenen Öls mit Benzol wurde diese Lösung zuerst mit Natriumsulfat getrocknet, erneut filtriert und danach fraktioniert destilliert. Dabei gingen bei ca. 60° C im Vakuum 2 g gelben Öls über. Der Siedepunkt war jedoch nicht konstant; er stieg bis über 90° C an und es fand schließlich trotz Erhöhung der Badtemperatur keine Destillation mehr statt. Nach dem Unterbrechen der Destillation und Erkalten des Rückstands erstarrte der zurückgebliebene Teil und war schließlich in allen Lösungsmitteln unlöslich geworden. Da die Substanz vor dem Destillationsprozeß in Benzol vollkommen löslich war, aber diese Eigenschaft nach dem Erhitzen völlig verloren hatte, mußte daraus geschlossen werden, daß sich der Körper

unter dem Einfluß der Hitze chemisch verändert hatte. Die Selenanalyse dieses blaßgelben, amorph aussehenden Pulvers ergab einen Selengehalt von 81,56 % (Versuch 9). Wenn auch der theoretische Selengehalt für $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ 84,9 % beträgt, so kann man doch annehmen, daß sich unter dem Einfluß der relativ hohen Hitze lösliche, niedere (CH_2Se) -Einheiten zu unlöslichen Hochpolymeren zusammenschlossen (Gleichung 8):



Auch das in die Vorlage destillierte gelbe Öl wurde analysiert (Versuch 10). Dabei stellte sich ein Selengehalt von 71,3 % heraus. Wie bereits angeführt, beträgt der theoretische Selengehalt für die (CH_2Se) -Gruppierung 84,9 %.

Ohne Zweifel ist das Öl mit dem von H.J. BRIDGER und R.W. PITTMANN bei ihren Arbeiten gefundenen goldgelben, stinkenden Öl identisch. Diese Autoren haben ihr Produkt nicht weiter untersucht. Sie hielten es für eine unreine Substanz, da auch sie einen zu niedrigen Selengehalt feststellten. Ihre Analyse ergab 73,2 % Selen. Da wir ebenfalls an eine noch mit Lösungsmittel behaftete Substanz dachten, versuchten wir, das eventuell im Öl enthaltene Benzol durch eine "kalte Destillation" im Hochvakuum zu entfernen. Die Substanz wurde drei Tage lang in einem Rundkölbchen bei gewöhnlicher Temperatur dem Hochvakuum überlassen, wobei als Vorlage eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle diente (Versuch 11). Man konnte erkennen, daß die Flüssigkeitsmenge nach drei Tagen abgenommen hatte. Dabei bildeten sich an den eingetrockneten Stellen gelbliche Kristalle. Zudem waren in der Mitte des Bodens (unter der Flüssigkeitsoberfläche) zwei dichte, blumenartige Kristallzentren entstanden. Nach einer neuen Analyse von Öl und Kristallen (Versuch 12) zeigten sich folgende Selengehalte:

Öl:

77,94 %
(vor Behandlung im
Vakuum: 71,3 %)

Kristalle:

81,82 %
(Theorie für
 CH_2Se : 84,95 %)

Um einen Anhaltspunkt für das Molekulargewicht zu bekommen, wurden für Öl und Kristalle Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol nach BECKMANN durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende (Versuch 13):

Stoff	Molgewicht gefunden	Molgewicht berechnet
Öl	284	279 (Trimeres)
Kristalle	467	465 (Pentameres)

Durch die Behandlung des Öls im Vakuum hatte sich der Selengehalt in Richtung des theoretischen Werts für (CH_2Se) erhöht. Die gekühlte Vorlage enthielt nach dem Auftauen eine gelbliche, übelriechende Flüssigkeit.

Es war jedoch nicht möglich, die beschriebenen Stoffe, Öl, Kristalle und polymeres Pulver so weit zu reinigen, daß ihre Selengehalte dem theoretischen Selengehalt entsprachen.

d. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid
in Diäthyläther als Reaktionsmedium

Die bisher beschriebenen Versuche ermöglichten es nicht, das gelbe Öl analysenrein zu erhalten. Es lag die Vermutung nahe, durch Wahl eines niedriger siedenden Reaktionsmediums

eventuell entstehende Stoffe leichter fraktionieren und somit besser isolieren zu können. Deshalb wurde der Versuch gemacht, die Umsetzung des Methylenchlorids mit Natriummonoselenid in Äther vorzunehmen (Versuch 14), obwohl die erwartete Reaktion bei der Unlöslichkeit des Natriumselenids in Äther nur heterogen ablaufen konnte. Die Verwendung von Äther sollte auch die Umsetzung unter milderen Bedingungen ermöglichen. Wenn dabei überhaupt eine Reaktion zu erwarten war, dann erhofften wir uns unter den milderen Bedingungen einen niedrigeren Polymerisationsgrad der Reaktionsprodukte. Bei diesem Versuch wurden wiederum 6 g pulverisierten Natriumselenids mit 4,4 g Methylenchlorid 10 Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß gekocht. Aber selbst nach 10 Stunden war noch keine Reaktion eingetreten. Die ätherische Phase war nach dem Absetzen des durch starkes Rühren aufgeschlammten Selenids völlig farblos und eine davon entnommene Probe hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers keine Spur eines gelösten Stoffes. Das eingesetzte Natriummonoselenid blieb ebenfalls unverändert.

Bei der Unlöslichkeit von Natriummonoselenid in Äther war unter solch milden Reaktionsbedingungen keine Reaktion eingetreten.

e. Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff in
Gegenwart von Triäthylamin im Bombenrohr bei
Raumtemperatur

Ein anderes Verfahren zur Darstellung von Selenoformaldehyd bei relativ niedriger Temperatur bestand in der Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff im Bombenrohr bei Gegenwart von Triäthylamin als Protonenakzeptor (Versuch 15). Diese Methode ist derjenigen von K.O. BLÄTTNER ⁴⁾ analog, welcher Schwefelwasserstoff mit Methylenchlorid auf diese Weise zur Umsetzung brachte. Die so erzwungene Reaktion wird durch folgende Gleichung (9) veranschaulicht:

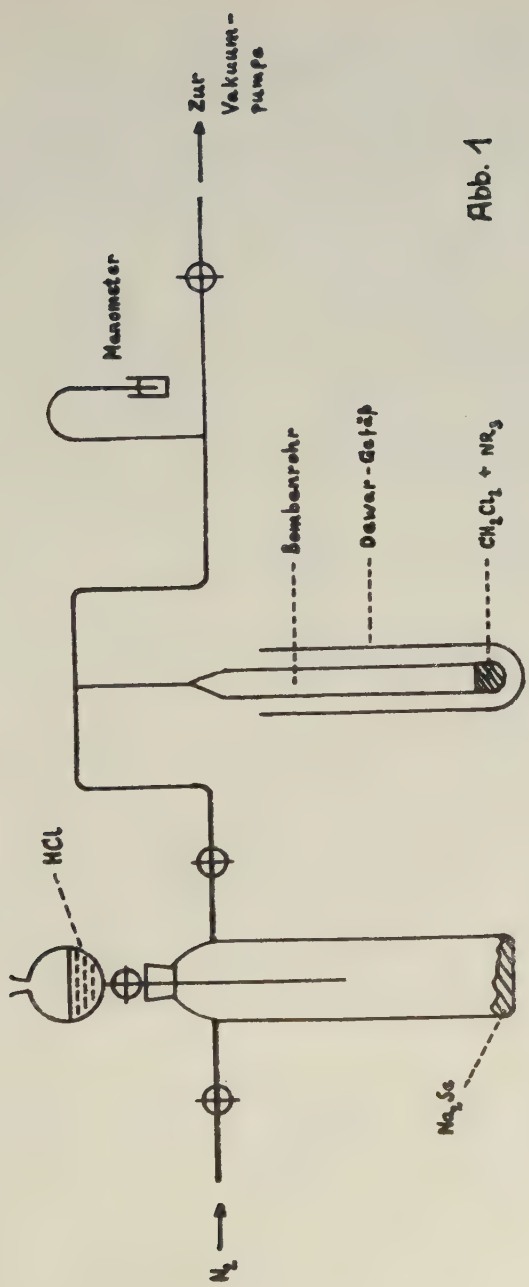
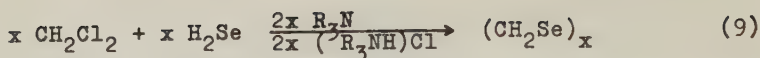
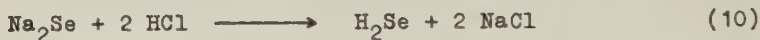


Abb. 1



Selenwasserstoff wurde durch Umsetzung von Natriumselenid mit halbkonzentrierter Salzsäure im Stickstoffstrom gewonnen:



Die Versuchsanordnung dazu ist aus Abbildung 1 ersichtlich.

In diesem Versuch wurden auf 9,7 g Triäthylamin und 4,05 g Methylenchlorid im Bombenrohr bei -60° C 1,8 ml (ca. 3,8 g) Selenwasserstoff aufkondensiert; dies entspricht einem Molverhältnis zwischen Methylenchlorid und Selenwasserstoff von 1 : 1. Der Schmelzpunkt von Selenwasserstoff beträgt nach R. de FORCRAND und H. FONZES-DIACON ²⁵⁾ -64° C . Sein Siedepunkt wurde von den selben Autoren ²⁶⁾ mit -42° C angegeben. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde 8 Tage lang bei Raumtemperatur belassen. Beim Öffnen entwich noch Selenwasserstoff. Es hatte sich eine gelbliche Festsubstanz gebildet. Nach Auswaschen mit Wasser hinterblieb bei der Filtration auf dem Filter ein gelbes Pulver von schwachem, unangenehmem Geruch, welches ab 157° C zu sintern begann und bei 177° C unter Dunkelfärbung geschmolzen war. Die Ausbeute betrug 1,4 g, entsprechend 32 % der Theorie. Die Substanz war in allen Lösungsmitteln außer Benzol unlöslich. Aber auch in Benzol besaß sie nur eine sehr geringe Löslichkeit. Ein Öl wurde im Reaktionsprodukt nicht beobachtet. Die Elementaranalyse ergab folgende Prozentgehalte an Selen, Kohlenstoff und Wasserstoff (Versuch 16):

79,26 % Se	(Theorie für CH_2Se : 84,9 %)
11,86 % C	(" " : 12,9 %)
2,16 % H	(" " : 2,2 %)

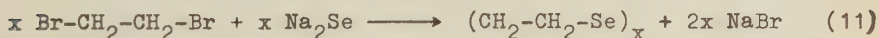
Der Versuch zeigte, daß auch durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff bei Zimmertemperatur im Bombenrohr ein polymerer Selenoformaldehyd entstand, der jedoch einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt als die von L. VANINO und A. SCHINNER beschriebene Substanz hatte. Ein flüchtiger Selenoformaldehyd konnte dabei nicht isoliert werden. Der gefundene Körper enthält laut Analyse noch Verunreinigungen, die sich auf Grund seiner polymeren Struktur nicht beseitigen ließen. K.O. BLÄTTNER ⁴⁾ erhielt bei der analogen Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Methylenchlorid ein weißes, unlösliches Pulver der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{S}_{1,1})_x$. Es hat einen Schmelzpunkt von 185°C .

3. Reaktionen von 1,2-Dihalogenäthan mit Natriumselenid

a. Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Natriumselenid

in Äthanol

In analoger Weise wie J.C. PATRICK ²⁷⁾ Äthylenchlorid mit Sulfiden zur Umsetzung brachte und dabei eine plastische, gelbe Masse als Polymerisationsprodukt erhielt, so wurde nach unseren Versuchen mit Methylenchlorid auch Äthylenbromid mit Natriummonoselenid umgesetzt. Es sollte sich dabei folgende Reaktion entwickeln:



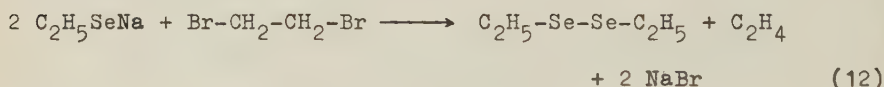
wobei ein dem PATRICK'schen Schwefelpolymerisat analoges Dimethylenselenid - Polymerisat erwartet wurde.

Zu diesem Zweck wurden 6 g Natriumselenid mit 9,8 g 1,2-Dibromäthan (Entsprechend einem Molverhältnis von 1 : 1) in 90 ml Äthanol unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt (Versuch 17). Es trat sofort heftige Reaktion ein, wobei ein schwarzgrauer Körper ausfiel und Gasentwicklung stattfand. Nach Beendigung

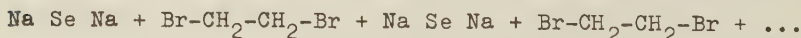
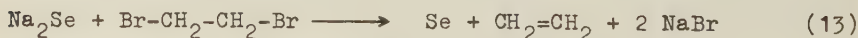
der Reaktion wurde der schwarze Körper durch Filtration vom Alkohol getrennt und mit Wasser gut ausgewaschen; dabei enthielten Filtrat und Waschwasser erhebliche Mengen Natriumbromid. Die Analyse des schwarzen Pulvers zeigte, daß es sich bei diesem Körper um verunreinigtes elementares Selen handelte (Versuch 18) und nicht um das erwartete Polymerprodukt. Der Stoff enthält

94,36 % Se (Theorie für $[(CH_2)_2Se]_x$: 73,7 % Se).

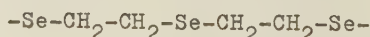
Die Gasentwicklung deutete auf die Bildung von Äthylen hin. Ein solches Ergebnis der Umsetzung stand nämlich auch im Einklang mit einer Beobachtung, die schon L. TSCHUGAEFF²⁸⁾ im Jahre 1909 gemacht hatte. L. TSCHUGAEFF setzte Selenomercaptan mit 1,2-Dibromäthan um und erhielt neben Diäthylselenid auch Äthylen:



Wenn man die Äthylgruppe im Selenomercaptan durch Natrium ersetzt, so hat die Gleichung Gültigkeit für unsere Umsetzung und führt bei formal gleichem Ablauf der Reaktion folgerichtig zu den von uns erhaltenen Produkten Selen, Natriumbromid und Äthylen (Gleichung 13):



Daß dabei intermediär die instabile $Se-CH_2-CH_2-Se$ -Gruppierung zustande kommt, in der durch bloße Verschiebung eines Elektronenpaars von einer $Se-C$ -Bindung zur $C-C$ -Bindung nach dem Schema



das relativ stabile Äthylen entsteht, ist nicht ausgeschlossen.

L. TSCHUGAEFF führt dieses recht eigentümliche Verhalten auf die ausgesprochene Tendenz der Selenomercaptane zur Oxydation zurück, wobei die beiden Bromatome des Äthylenbromids unter Bildung von Äthylen einfach abgespalten werden.

b. Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Natriumselenid in
Äthanol bei -10° C

In der Hoffnung, daß die Reaktion bei guter Kühlung ohne Äthylenentwicklung stattfindet und auf solche Weise eventuell entstehendes Polymerisat wenigstens für kurze Zeit haltbar gemacht werden kann, wurde der beschriebene Versuch bei -10° C wiederholt. An Stelle von Äthylenbromid wurde Äthylenchlorid eingesetzt, um zu sehen, ob bei Verwendung eines anderen Halogenids die gleiche Reaktion eintritt. Außerdem war mit dem Reaktionsgefäß eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle verbunden, in der das entstehende Äthylen-Gas durch Ausfrieren aufgefangen werden sollte (Versuch 19). Es wurden erneut 6 g Natriumselenid unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml Äthanol gelöst und dazu unter Eis-Kochsalz-Kühlung bei -10° C aus einem Tropftrichter 4,7 g 1,2-Dichloräthan langsam zugetropft. Sofort trat Reaktion ein, wenn auch bedeutend langsamer als im Versuch 17. Jedoch war auch hier Gasentwicklung zu beobachten, während sich das Reaktionsmedium langsam rot färbte und allmählich, besonders beim Erwärmen auf 0° C, erst braunrotes, dann rötlich schwarzes Selen ausschied. In der mit flüssiger Luft gekühlten Falle hatte sich ein weißer, fester Stoff kondensiert, der bei -110° C flüssig war. Gleich beim weiteren Erwärmen begann die Flüssigkeit zu sieden. Nach A. LADENBURG und C. KRÜGEL ²⁹⁾ hat Äthylen einen Siedepunkt von -102° C. Die Flüssigkeit wurde mehrere Male mit vorgekühltem Bromwasser geschüttelt, welches sich sehr rasch entfärbte.

c. Ergebnis

Die Umsetzung von Äthylenbromid und Äthylenchlorid mit Natriumselenid führte weder in der Wärme noch in der Kälte zu dem gewünschten polymeren Äthylenselenid. Statt dessen bildete sich elementares Selen während gleichzeitig Äthylen frei wurde. Das Resultat dieser Versuche ist mit der Beobachtung zu vergleichen, die L. TSCHUGAEFF bei der Umsetzung von Selenomercaptiden mit Äthylenbromid machte und dabei in der Hauptsache Äthylen und Diäthylidiselenid erhielt.

4. Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid

a. Allgemeines

Als nächst höheres Homologes der Reihe $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ bot sich das 1,3-Dibrompropan zur Umsetzung mit Selenid an. Entsprechend höhere Verbindungen dieser Reihe wie 1,4-Dibrombutan und 1,5-Dibrompentan waren schon im Jahre 1929 von G.T. MORGAN und F.H. BURSTALL³⁰⁾ mit Natriumselenid umgesetzt worden. Diese Reaktionen sind den von J. von BRAUN und A. TRÜMLER³¹⁾ gemachten Versuchen analog, welche Dibrombutan und Dibrompentan mit Natriumsulfid umsetzten und auf diese Weise Tetramethylen- bzw. Pentamethylensulfid erhielten. Die von G.T. MORGAN und F.H. BURSTALL beschriebenen monomeren Körper Tetramethylenselenid und Pentamethylenselenid stellen gelbliche Flüssigkeiten von stechendem Geruch dar und haben einen Siedepunkt von 136° bzw. 158°C . Entsprechende Versuche mit 1,2-Dibrompropan wurden jedoch nicht erwähnt. Eine solche Umsetzung ließe auch infolge der dabei auftretenden Spannungen keinen Vier-Ring erwarten, sondern eher ein kettenförmiges Polymerisat. Dagegen kann man durch Umsetzung von Dibrompropan mit Natriumdiselenid ein beständiges monomeres Trimethylendiselenid erhalten, einen Fünf-Ring, der von L. HAGELBERG³²⁾ durch Ein-

wirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trimethylenbis-selenocyanat erhalten wurde.

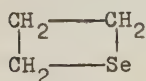
b. Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid

Entsprechend einem Molverhältnis von 1 : 1 wurden zu 6 g Natriummonoselenid in 90 ml Äthanol unter Rückflußkochen in Stickstoffatmosphäre 10,1 g 1,3-Dibrompropan langsam zugetropft (Versuch 20). Nach ca. 3 1/2 Stunden war die Reaktion beendet. Nach Filtration wurde die braun-gelbe alkoholische Lösung eingedampft; dabei blieb ein dunkles Öl zurück. Dieses wurde in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Durch anschließende Destillation konnte zwar das Benzol entfernt werden, jedoch war es nicht möglich, die schwerflüchtige Substanz selbst durch Destillation zu fraktionieren. Der Siedepunkt betrug anfangs im Vakuum 58° C, war aber ständig im Steigen begriffen bis zu jenem Punkt, wo schließlich nichts mehr überging. In der Vorlage befanden sich dann ca. 300 mg eines braunen Öls, welches laut Analyse (Versuch 21) nur 45,42 % Selen enthielt (gegenüber einem theoretischen Wert für $(\text{CH}_2)_3\text{Se}$ von 65,27 % Se). Der Rückstand, der nach dem Destillationsversuch beim Erkalten zu einer festen, gelbbraunen, geruchlosen Masse erstarrte, hatte einen unscharfen Schmelzpunkt bei 62° C. Die Ausbeute betrug 3 g. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Petroläther, Essigester, Äthanol und schlecht löslich in Benzol. Durch die Analyse wurden folgende Prozentgehalte an Selen, Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt (Versuch 22):

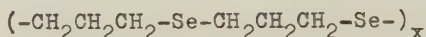
62,58 % Selen	(Theorie: 65,27 %)
29,71 % Kohlenstoff	(" : 29,77 %)
4,87 % Wasserstoff	(" : 4,96 %)

Der erhaltene Körper ließ sich in keinem Lösungsmittel umkristallisieren.

Das zuerst anfallende, schwerflüchtige Öl scheint ein Produkt uneinheitlicher Zusammensetzung zu sein, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zu größeren, unlöslichen Molekülen kondensiert. Dieses Resultat ergab sich bereits bei der theoretischen Überlegung, nach der aus Dibrompropan wegen zu hoher Spannungen, die auftreten würden, kein monomeres Trimethylselenid (Formel a) zu erwarten war, sondern ein kettenförmiges Polymerisat (Formel b) verschiedener Längen entstehen mußte.



Formel a



Formel b

5. Zusammenfassung

Die Versuche zeigten, daß sich durch Umsetzung von organischen Dihalogenvverbindungen mit Natriumselenid entsprechende organische Selenverbindungen darstellen lassen. Im einfachsten Fall, bei der Verwendung von Methylenchlorid, konnte der kristalline Selenoformaldehyd erhalten werden, der schon von L. VANINO, A. SCHINNER, H.J. BRIDGER und R.W. PITTMANN durch Einleiten von Selenwasserstoff in salzsauere Formalinlösungen dargestellt worden war. Als beste Methode erwies sich die Umsetzung der genannten Stoffe in reinem Alkohol.

Dabei konnte auch ein gelbes, unangenehm riechendes Öl beobachtet werden, welches H.J. BRIDGER und R.W. PITTMANN ebenfalls erhalten, jedoch nicht weiter untersucht hatten. Destillationsversuche zum Zweck der Fraktionierung des Öls führten nicht zum erwarteten trimeren Selenoformaldehyd in reiner Form, sondern neben wenig Destillat zu einer Kondensation des Öls zu einem hochpolymeren, unlöslichen Körper.

Auch durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff im Bombenrohr bei Gegenwart von Triäthylamin konnte ein Polymerisat erhalten werden, welches aber von geringerem Reinheitsgrad war.

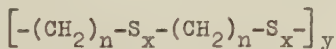
Das nächst höhere homologe Äthylenbromid ließ sich auf die beschriebene Weise nicht in ein Äthylenselenid überführen, sondern gab bei der Umsetzung elementares Selen, Äthylen und Natriumbromid.

Das in der aliphatischen Reihe folgende Dibrompropan führte, wie erwartet, nicht zu einem monomeren Trimethylenselenid von definierten physikalischen Eigenschaften, sondern zu höher kondensierten, kettenförmigen Trimethylenseleniden der Zusammensetzung $[(CH_2)_3Se]_x$.

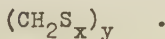
II. Umsetzungen von Methylenchlorid mit Polyseleniden

1. Allgemeines

Wenn man Dihalogenide der allgemeinen Formel $X-(CH_2)_n-X$ mit Alkalipolysulfiden umsetzt, dann bekommt man linearpolymeren Körper der allgemeinen Formel



Solche Polymere haben als Kunststoffe Bedeutung erlangt, besonders die Äthylenpolysulfide, welche aus Äthylenchlorid und Natriumpolysulfid gewonnen werden. Man nennt diese Produkte THIOKOLE; sie sind von J.C. PATRICK²⁷⁾ und E.M. FETTES und J.S. JORCZAK³³⁾ bearbeitet bzw. beschrieben worden. K.O. BLÄTTNER setzte unter anderem Methylenchlorid mit Polysulfiden um und erhielt auf diese Weise hochpolymere, teils gummiartige Körper von grüner Farbe. Ihre allgemeine Formel lautet



In Analogie zu diesen Reaktionen sollte in der vorliegenden Arbeit Methylenchlorid mit Natriumpolyseleniden umgesetzt werden. Dabei wurden die den beschriebenen Methylenpolysulfiden entsprechenden Methylenpolyselenide nach Gleichung 14 erwartet:



Da zwischen dem Molgewicht der Methylengruppe und dem Atomgewicht des Selen ein bedeutender Unterschied besteht, konvergiert bei steigendem Selengehalt in den Polymerisaten der Reihe



der prozentuale Selengehalt zuerst rasch, dann sehr langsam gegen der Wert 100, den er theoretisch erst bei $x = \infty$ erreicht (siehe Abbildung 2). Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die Werte für die prozentualen Selengehalte schon bei den Verbindungen (CH_2Se_4) , (CH_2Se_5) und erst recht bei (CH_2Se_6) angesichts der mangelhaften Genauigkeit der Selenanalysen sehr dicht beisammen liegen.

Was die Darstellung von Alkalipolyseleniden anbelangt, so ist diese nicht so einfach durchzuführen, wie etwa die Herstellung von Alkalipolysulfiden. Letztere lassen sich zum Beispiel leicht durch Anlagerung von elementarem Schwefel an Alkalihydrogensulfid in Alkohol gewinnen (G. BRAUER ³⁴⁾); daneben gibt es noch andere Verfahren ^{35), 36), 37), 38)}. Infolge der extremen Oxydationsempfindlichkeit aller Alkaliselenide (C. FABRE ¹⁷⁾) bewährte sich auch hier wie bei der Gewinnung von Natriummonoselenid die Darstellung in flüssigem Ammoniak (F.W. BERGSTROM ³⁹⁾), worüber auch G. BRAUER ¹¹⁾ berichtet. Man setzt zur Lösung einer bekannten Menge metallischen Natriums in flüssigem Ammoniak die entsprechenden stöchiometrischen Mengen elementaren Selen zu und destilliert das Ammoniak ab (Versuch 23).

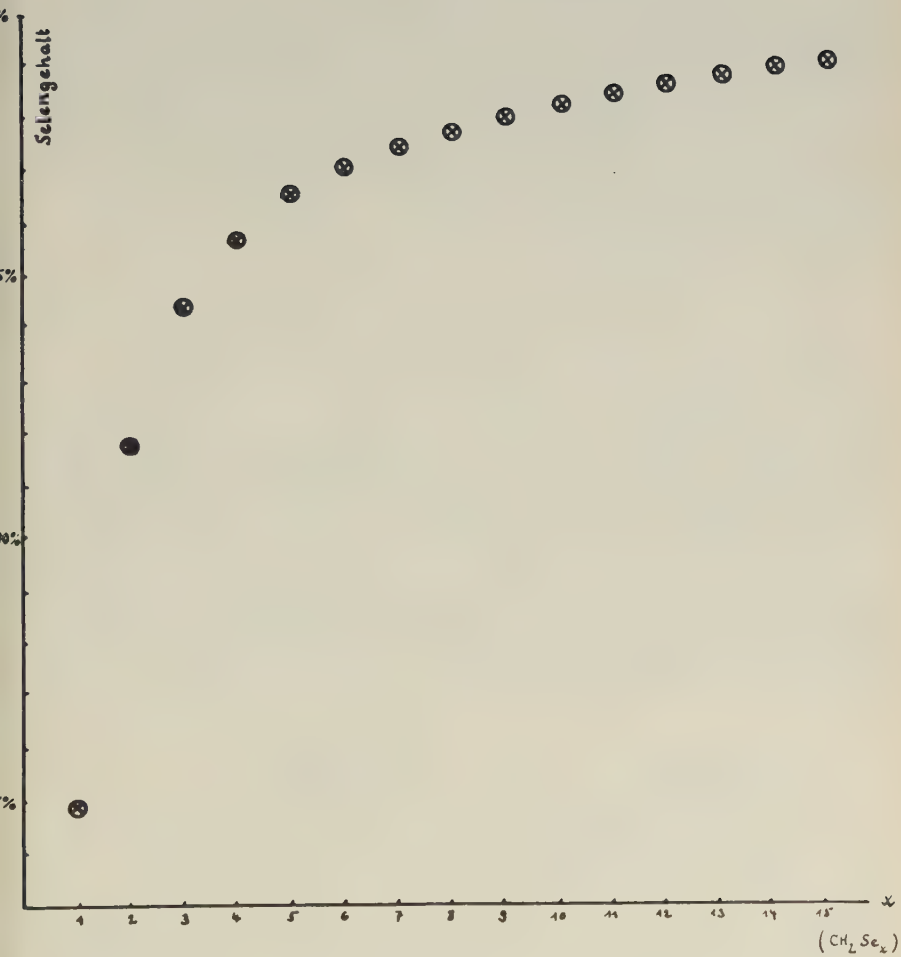


Abb. 2

Zur Frage, welche Alkalipolyselenide bekannt sind, ist zu sagen, daß sich nach C.H. MATHEWSON ⁴⁰⁾ aus der thermischen Analyse von Natrium-Selen-Schmelzen die Existenz von Natriumdiselenid, Natriumtriselenid, Natriumtetraselenid und Natriumhexaselenid ergibt (Na_2Se_2 , Na_2Se_3 , Na_2Se_4 und Na_2Se_6). Nach F.W. BERGSTROM ⁴¹⁾ läßt die Farbtonung einer Natriumpolyselenidlösung in flüssigem Ammoniak von der theoretischen Zusammensetzung Na_2Se_5 auf das Vorhandensein einer Mischung von Tetraselenid und Hexaselenid schließen. Von den Kaliumpolyseleniden sind alle Stufen von Diselenid bis einschließlich Hexaselenid bekannt ³⁹⁾.

2. Darstellung eines Poly-Methylenediselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$

Nach der im Versuch 23 beschriebenen Methode wurden 9,8 g Natriumdiselenid dargestellt und in 90 ml Äthanol unter Stickstoffatmosphäre drei Stunden lang zusammen mit 4,4 g Methylenchlorid am Rückfluß gekocht (Versuch 24). Dabei erhielten wir mit einer Ausbeute von 7,5 g eine rotbraune, knetbare, zähe Masse, welche in keinem Lösungsmittel löslich war. Das gummiartige Polymerisat wurde nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser analysiert und gab folgende Analysenwerte (Versuch 25):

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
89,21 % Selen	91,8 % Se
7,16 % Kohlenstoff	7,0 % C
1,45 % Wasserstoff	1,2 % H

Die Zusammensetzung des Produkts entspricht nach der Analyse der Formel $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$. Das Polymerisat enthält vermutlich noch Verunreinigungen an Kochsalz und Methylenchlorid, welche wegen der Unlöslichkeit des Stoffes nur schwierig zu entfernen sind.

Der Körper wird beim Erwärmen klebrig-weich und hat einen schwachen, unangenehmen Geruch nach Selenwasserstoff. Er ist sehr beständig. Selbst nach einigen Monaten lassen sich an ihm keine Veränderungen durch Zersetzung erkennen.

3. Darstellung eines Poly-Methylentriselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$

In gleicher Weise wurden 13,7 g Natriumtriselenid mit 4,4 g Methylenchlorid umgesetzt (Versuch 26). Nach zwei Stunden war ein dunkelroter, fester Körper entstanden, der in seinem äußeren Aussehen an roten Phosphor erinnerte. Nach gutem Auswaschen mit heißem Wasser wurde er getrocknet und analysiert (Versuch 27). Dabei wurden folgende Prozentgehalte ermittelt:

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
93,31 % Selen	94,43 % Se
5,16 % Kohlenstoff	4,78 % C
1,05 % Wasserstoff	1,05 % H

Danach entspricht die Zusammensetzung des Polymerisats der Formel $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$. Der Körper war unlöslich in Tetrahydrofuran, Dioxan, Äther und Essigester. In Schwefelkohlenstoff trat Gelbfärbung des Lösungsmittels ein, jedoch keine Auflösung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sintert das Produkt allmählich zusammen und passt sich mit seiner Form den Unebenheiten seiner Unterlage an. Beim Erwärmen wird der Stoff weich und läßt sich wie Gummi auseinanderziehen. Beim Abkühlen geht ihm diese Eigenschaft wieder verloren und er wird spröde. Die Ausbeute betrug 11,2 g entsprechend 92,7 % der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge Natriumtriselenid.

Im Laufe von mehreren Wochen wurde die Farbe des Polymerisats immer dunkler und war nach etwa 4 Monaten grau-schwarz. Dabei hatten sich aber die sonstigen Eigenschaften wie Zähigkeit etc. nicht verändert. Die ursprünglich rote Farbe des Produkts scheint von elementarem Selen herzurühren, welches - wenn auch nur in Spuren - im Polymerisat okkludiert ist. Die Veränderung der Farbe von Rot in Schwarz stützt diese Annahme.

4. Darstellung eines Poly-Methylentetraselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$

Die Umsetzung von 17,5 g Natriumtetraselenid mit 4,4 g Methylenchlorid führte unter den gleichen Bedingungen, wie im letzten Abschnitt beschrieben, nach zwei Stunden Reaktionszeit zu einem dunkelroten, körnigen Produkt (Versuch 28). Wiederum wurde das Reaktionsprodukt gut mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Anschließend wurden Selen, Kohlenstoff und Wasserstoff quantitativ bestimmt (Versuch 29). Dabei sind folgende Resultate erhalten worden:

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
94,46 % Selen	95,57 % Se
4,26 % Kohlenstoff	3,80 % C
0,79 % Wasserstoff	0,63 % H

Das Polymerisat hatte das gleiche Aussehen wie das im letzten Abschnitt beschriebene Produkt. Beim Lagern sintern die körnigen Teile zusammen. Beim Erwärmen läßt sich die Masse infolge der zunehmenden Dehnbarkeit wie Gummi auseinanderziehen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Substanz wieder spröder. Sie ist unlöslich in allen Lösungsmitteln wie Äthanol, Äther, Benzol und Chloroform. In Schwefelkohlenstoff tritt wie beim Methylentriselenid Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs ein; aber die Substanz ist darin so gut wie unlöslich. Die Ausbeute betrug 14,5 g entsprechend 90 % der Theorie.

Um das Polymerisat in einem reineren Zustand zu erhalten, wurden davon 1,7 g im Soxhlet-Apparat mit ca. 250 ml destilliertem Schwefelkohlenstoff 12 Stunden lang extrahiert (Versuch 30). Dabei wurde beobachtet, daß das Polymerisat nach der Extraktion von stärkerer Sprödigkeit war und beim Lagern kaum mehr sinterte. Nach 12 Stunden waren 250 mg Substanz extrahiert, welche nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs als recht schmieriges, zähes Produkt von dunkelroter Farbe vorlag. Bei der Analyse stellte sich heraus, daß der ungelöst gebliebene Körper nunmehr fast den theoretischen Prozentgehalt an Selen hatte, wonach ihm die Formel $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$ zukommt:

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
95,28 % Selen	95,57 % Selen
3,66 % Kohlenstoff	3,80 % Kohlenstoff
0,68 % Wasserstoff	0,63 % Wasserstoff

Dagegen enthielt der schmierige Extrakt entsprechend weniger Selen, nämlich 89,74 %. Er enthält offenbar Polymere geringerer Kettenlänge neben Verunreinigungen.

Auch das Methylentetraselenid hatte wie Methylentriselenid seine ursprüngliche rote Farbe im Zeitraum von Wochen mit der grau-schwarzen Farbe vertauscht, während sich die sonstigen Eigenschaften nicht veränderten.

5. Zusammenfassung

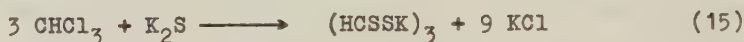
Methylenchlorid reagiert mit Alkalipolyseleniden unter Bildung hochpolymerer, unlöslicher, teils gummiartiger Körper. Sie sind dunkelrot gefärbt und werden mit Ausnahme des Methylendiselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$ mit der Zeit schwarz. Die Farbe rührt offenbar von elementarem Selen her, welches in Spuren okkludiert ist. Die entsprechenden Methylenpolysulfide sind - vermutlich ebenfalls infolge Ausscheidung elementaren Schwefels - gelb bis grün gefärbt.

Auf Grund der immer kleiner werdenden Unterschiede der prozentualen Selengehalte in der Reihe der Methylenpolyselenide lassen sich schon Methylentri- und Methylentetraselenid wohl noch analytisch, aber nicht mehr rein äußerlich von einander unterscheiden.

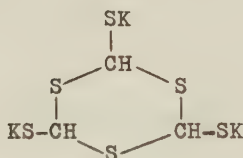
III. Reaktion von Chloroform mit Natriumselenid

1. Allgemeines

Nach den bisherigen Ergebnissen interessierte auch das Verhalten von Chloroform gegenüber Alkaliselenid. T.G. LEVI ⁴²⁾ hatte 1923 durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Chloroform nach Gleichung 15 das Kaliumsalz der Dithioameisensäure dargestellt.

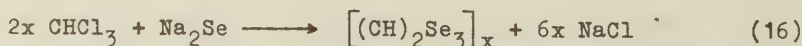


Das Salz hat folgende cyclische Struktur:

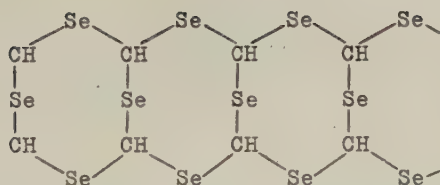


M. SCHMIDT und K.O. BLÄTTNER ⁴⁾ versuchten daraus einen hochpolymeren Körper zu gewinnen, den sie jedoch nur durch Umsetzung von Kaliumdithioformiat mit Methylenchlorid oder Äthylenbromid in abgewandelter Form erhielten.

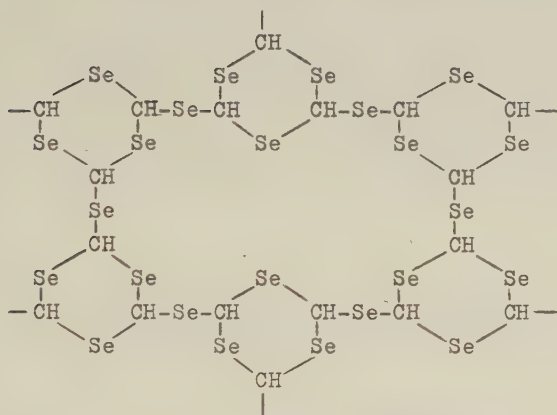
Es müßte nämlich theoretisch möglich sein, durch Umsetzung von Chloroform mit Sulfid, oder in unserem Falle mit Natriumselenid, einen hochpolymeren Körper von der Zusammensetzung $[(\text{CH})_2\text{Se}_3]_x$ zu erhalten. Die Gleichung für diesen Prozeß würde lauten:



Dabei könnten einerseits Bandstrukturen von aneinandergereihten Acht-Ringen entstehen, (Formel a); andererseits wären Netzstrukturen denkbar, die aus Sechs-Ringen bestehen, welche ihrerseits wiederum über Selenbrücken miteinander verknüpft sind, (Formel b):

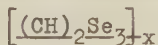


Formel a



Formel b

2. Darstellung eines Polymeren der Zusammensetzung



In der Tat führte die Umsetzung von Chloroform mit Natrium-selenid in Alkohol nach zwei Stunden Reaktionszeit zunächst zu einer braunen alkoholischen Lösung, welche bei der Destillation zum Zweck ihrer Fraktionierung einen schwarzen, unlöslichen Körper von körniger Beschaffenheit ausschied (Versuch 31). Die Elementaranalyse des Produktes ergab folgende Prozentgehalte an Selen, Kohlenstoff und Wasserstoff (Versuch 32):

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
92,70 % Selen	90,1 % Selen
5,29 % Kohlenstoff	9,1 % Kohlenstoff
1,00 % Wasserstoff	0,8 % Wasserstoff

Die braune alkoholische Lösung enthielt vermutlich lösliche Polymere, welche sich unter dem Einfluß der zur Destillation erforderlichen Temperatur bald zu unlöslichen Polymeren zusammenschlossen. Die ermittelten Prozentgehalte weichen von den theoretischen Werten teils erheblich ab. Der Ablauf von Reaktionen trifunktioneller Verbindungen erfolgt in weit unübersichtlicherer Weise als bei Kondensationsreaktionen bifunktioneller Verbindungen. Darin wird wohl auch der Grund dafür liegen, daß das beschriebene Polymerisat - wie fast alle trifunktionellen Hochpolymeren - eine weniger definierbare Zusammensetzung hat.

Das Produkt ist völlig unlöslich und hat einen unangenehmen Geruch. Beim Erwärmen tritt bei 172° C Sintern der weichkörnigen Substanz ein und ab 183° C liegt eine schwarze, zähe Schmelze vor.

Die qualitative Analyse zeigt, daß der Körper noch Chlorid enthält.

IV. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumtellurid

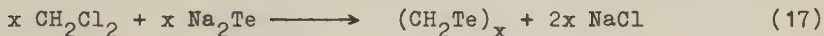
1. Literatur und Allgemeines

Eine Tellurverbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem Selenoformaldehyd analog ist, wurde zum ersten Mal 1934 von F.O. RICE, A.L. GLASEBROOK ⁴³⁾, L. BELCHETZ ⁴⁴⁾ und später von T.G. PEARSON, R.H. PURCELT und G.S. SAIGH ⁹⁾ beschrieben. Die Autoren ließen freie Methylenradikale auf einen Tellurspiegel einwirken, wobei der Tellurspiegel verschwand. Unterdessen bildete sich an der Gefäßwandung ein tiefroter Festkörper, welcher nach der Analyse die Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Te})_x$ hatte. Er war an der Luft beständig, in Wasser und in organischen Lösungsmitteln

unlöslich. Beim Erwärmen auf 150° C unter Normaldruck zersetzte sich diese Tellurverbindung in elementares Tellur. L. BELCHETZ beschrieb an Stelle eines roten Stoffes einen grauweißen Festkörper.

G.T. MORGAN und H.D.K. DREW ⁴⁵⁾ berichteten von einer Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Te})_x$; sie stellt ein Pulver dar, dem die Autoren die Struktur eines Dimeren zuschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun auch der Versuch gemacht werden, die von den genannten Autoren beschriebene Tellurverbindung $(\text{CH}_2\text{Te})_x$ auf dem Weg der Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtellurid nach der Gleichung



zu erhalten.

2. Darstellung von Natriumtellurid

Tellur reagiert mit Natrium heftig unter Bildung von Natriumtellurid ⁴⁶⁾. Diese Verbindung stellt ein amorphes, blaßgelbes Pulver dar ^{47), 48)}, welches an der Luft sehr rasch zerfließt und sich infolge seiner Oxydationsempfindlichkeit (die noch größer als beim Natriumselenid ist) in schwarzes Tellur zersetzt ^{49), 50), 51)}. Zur Darstellung des reinen Tellurids eignet sich wiederum wie beim Selenid am besten die Methode mit flüssigem Ammoniak. Sie ist für Natriumtellurid von C. HUGOT ⁴⁷⁾, A. KRAUS und C.Y. CHIU ⁴⁸⁾ beschrieben worden. Man verfährt dabei so, daß man eine bekannte Menge Natrium in flüssigem Ammoniak auflöst und dazu die stöchiometrische Menge Tellur setzt (Versuch 33). Der Farbumschlag von dunkelblau nach hellgelb am Ende der Reaktion erfolgte nach den Erfahrungen, die im Laufe der vorliegenden Arbeit gemacht wurden, nicht so klar und rasch wie bei der Darstellung des Natriumselenids. Daher wurden die letzten Mengen Tellur zur Bindung des gelösten Natriums immer langsamer zugegeben als zu Beginn. Anschließend wurde das Ammoniak abdestilliert.

3. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtellurid

Wie bei der Reaktion mit Natriumselenid wurden 4,4 g Methylenchlorid entsprechend einem Molverhältnis von 1 : 1 mit 8,8 g Natriumtellurid in 90 ml Äthanol unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt (Versuch 34). Das Reaktionsmedium färbte sich bereits zu Beginn des Rückflußkochens braun. Nach einer halben Stunde wurde das Reaktionsgefäß abgekühlt und die nunmehr schwarzbraune Lösung filtriert. Das gelbe Filtrat hatte einen sehr unangenehmen, penetranten Geruch. Auf dem Filter blieb ein grauschwarzes Pulver zurück, das zum größten Teil aus Kochsalz bestand. Der Rest war schwarz und bestand vermutlich aus schwarzem Tellur. Das gelbe äthanolische Filtrat ging bei der Vakuumdestillation mit gleicher Farbe in die Vorlage und konnte auf diese Weise nicht fraktioniert werden. Es schied nach Zusatz von Wasser ein rot-braunes Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung verblieb ein dunkelrotes Öl, welches den bereits erwähnten scharfen, penetranten Geruch hatte. Die Ausbeute war jedoch nur sehr gering. Sie betrug ca. 20 mg. Damit konnte keine Analyse von hinreichender Genauigkeit gemacht werden (Versuch 35). Es wurde ein Tellurgehalt von 86,54 % gefunden; dagegen beträgt der theoretische Tellurgehalt für $(\text{CH}_2\text{Te})_x$ 90,11 %.

Die Telluranalyse wurde nach den Angaben von V. LENHER und A.W. HOMBERGER⁵²⁾ durchgeführt, wonach die zu analysierende Substanz zuerst durch Oxydation zerstört und anschließend das Tellur in elementarer Form mittels Schwefeldioxyd und Hydrazin aus salzsaurer Lösung durch Reduktion gefällt wird.

Öfteres Wiederholen des Versuchs 34, auch in Benzol als Reaktionsmedium führte zu keinen befriedigenderen Ergebnissen.

4. Zusammenfassung

Die Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtellurid führte in nur sehr schlechter Ausbeute zu einem dunkelroten Öl von scharfem, unangenehmen Geruch. Nur die Farbe hatte das Produkt mit dem in der Literatur beschriebenen Körper $(\text{CH}_2\text{Te})_x$ gemein. Auf Grund der schlechten Ausbeute war keine ausreichend genaue Tellur-Analyse durchzuführen. Das während der Reaktion anfallende elementare Tellur läßt auf Begleitreaktionen schließen, die nicht weiter untersucht wurden. Offenbar spielen Redox-Reaktionen in diesem Prozeß eine weit größere Rolle als die erwartete doppelte Umsetzung zwischen Methylenchlorid und Natriumtellurid.

V. Reaktionen von alkylierten bzw. arylierten Mono- und Dihalogeniden des Siliziums, Germaniums und Zinns mit Natriumselenid

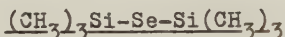
1. Reaktion von methylierten Chlorsilanen mit Natriumselenid bzw. Natriumdiselenid

a. Allgemeines

In allen bisher durchgeführten Versuchen handelte es sich um Reaktionen von Kohlenstoff-Dihalogenverbindungen mit Natriumselenid bzw. Natriumtellurid. Es war nun von Interesse zu sehen, wie sich ähnliche oder analog gebaute Halogenverbindungen des nächst höheren Homologen des Kohlenstoffs, nämlich des Siliziums, zusammen mit Natriumselenid verhielten. Vor allem drängte sich die Frage auf, ob eine Siliziumdihalogenverbindung, z.B. das Dimethyldichlorsilan, mit Natriumselenid hochpolymere Verbindungen unter Abspaltung von Natriumchlorid liefert.

Verbindungen zwischen Silizium und Selen waren schon früher dargestellt worden. So berichteten zum Beispiel H.J. BACKER und J.B.G. HURENKAMP ⁵³⁾ über Tetra-Selenoorthokieselsäure-ester $\text{Si}(\text{SeR})_4$, welche als recht stabile Stoffe beschrieben wurden. Es war jedoch zu erwarten, daß die Silizium-Selen-Bindung erheblich empfindlicher gegenüber Sauerstoff und Wasser ist als die entsprechende Kohlenstoff-Selen-Bindung.

b. Darstellung von Hexamethyldisilselan



In der Schwefelreihe wurde 1950 als erstes Thiosilikon das Hexaäthyldisilthian von C. EABORN ⁵⁴⁾ durch Umsetzung von Triäthyljodsilan mit Silbersulfid dargestellt:



In Analogie zu dieser Verbindung sollte ein Hexamethyldisilselan durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natriumselenid nach der Gleichung



dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurden 6 g fein pulverisiertes Natriumselenid in ca. 30 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt und unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung von 10,4 g destilliertem Trimethylchlorsilan (Kp. $57,3^\circ \text{C}$) in 70 ml absolutem Benzol versetzt (Versuch 36). Nach $2 \frac{1}{4}$ Stunden war in heterogener Reaktion eine gelbe benzolische Lösung entstanden. Nach der Filtration durch eine Glasfritte unter Luftausschluß wurde die benzolische Lösung destilliert. Nach der Entfernung des Benzols blieb eine gelbe, leicht bewegliche, stark übel riechende Flüssigkeit zurück. Letztere destillierte konstant bei $31^\circ \text{C}/2 \text{ Torr}$ als farblose Flüssigkeit in die Vorlage. Die Ausbeute betrug 9 g entsprechend 83 % der Theorie.

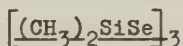
Die Selenanalyse ergab einen Selengehalt von 31,61 % (Versuch 37). Der theoretische Selengehalt für die erwartete Verbindung beträgt 35,11 %.

Bei der Analyse wurde die zu untersuchende Probe in einer sogenannten Kirsche von bekanntem Leergewicht eingeschmolzen und gewogen. Die Kirsche wurde dann in Natriumperoxyd-Lösung zertrümmert und letztere wie üblich weiterverarbeitet.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN in Benzol ergab ein Molgewicht von 236. Das theoretische Molgewicht für $[(CH_3)_3Si]_2Se$ beträgt 225.

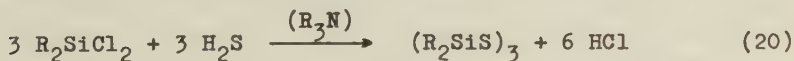
Hexamethyldisilselan stellt unmittelbar nach der Destillation eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von üblem Geruch dar. Sie hydrolysiert an der Luft unter Freiwerden von Selenwasserstoff und gleichzeitigem Ausscheiden von rotem Selen. Das Produkt ist, im Vakuum eingeschmolzen, lange Zeit beständig.

c. Darstellung von cyclischem Hexamethyltrisilselan



Im Jahre 1951 wurde in der Reihe des Schwefels durch Patentanmeldung als erste Verbindung der allgemeinen Formel R_2SiS das trimere, cyclisch gebaute Dimethylsiliziumsulfid $[(CH_3)_2SiS]_3$ bekannt ⁵⁵⁾.

Es wurde durch Umsetzung von Dial kyldichlorsilan mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von tertiären Basen als Protonenakzeptoren gewonnen:



Eine hochpolymere Substanz gleicher Zusammensetzung wurde nicht erwähnt.

Es lag nun im Rahmen der vorliegenden Arbeit nahe, durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumselenid eine - der

in der Patentschrift beschriebenen Substanz entsprechende - Selenverbindung $[(CH_3)_2SiSe]_x$ zu erhalten. Vielleicht war dabei ein hochpolymeres Produkt zu erwarten, das nach folgender Gleichung entstehen konnte:

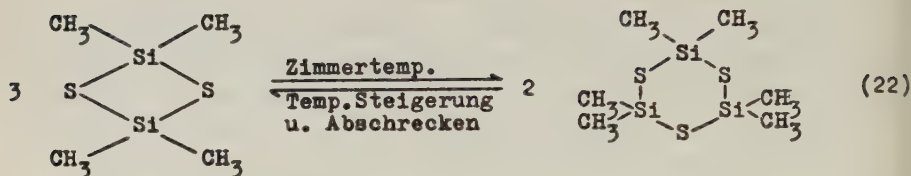


Als Reaktionsmedium konnte nicht - wie bei den Reaktionen der organischen Dihalogenverbindungen - Äthanol verwendet werden, da Dimethyldichlorsilan mit Äthanol rasch Alkoholyse erleidet und einen Ester bildet. An Stelle von Äthanol wurde daher als indifferentes Reaktionsmedium mit Natrium getrocknetes Benzol eingesetzt. Bei der Unlöslichkeit des Natriumselenids in Benzol konnte deshalb die erwartete Reaktion nur in heterogener Art ablaufen. Daher wurde zum Zweck der Oberflächenvergrößerung das feste Natriumselenid sehr fein pulverisiert. So kamen, entsprechend einem Molverhältnis von 1 : 1, 6 g Natriumselenid in ca. 30 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 6,1 g Dimethyldichlorsilan in ca. 50 ml absolutem Benzol zur Umsetzung (Versuch 38). Nach etwa zweistündigem Kochen am Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre färbte sich das Reaktionsgut schwach rot und an der Kühlschlange im Rückflußkühler erschienen weiße, zerfließliche Kristalle. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgefäßes wurde die benzolische Lösung durch eine Fritte unter Luftausschluß filtriert und durch Destillation fraktioniert. Auf der Fritte befand sich durch etwas Selen rot gefärbtes Natriumchlorid. Bei der Destillation war kein konstanter Siedepunkt feststellbar. Das nach der Entfernung des Benzols zurückgebliebene schmutzig-gelbe Öl war von üblem Geruch und destillierte im Ölpumpenvakuum zwischen 94 und 104° C mit gelber Farbe. Dabei sublimierten weiße, zerfließliche, längliche Kristalle an die kälteren Stellen der Destillationsbrücke. Jeder Versuch, diese Kristalle von anhaftendem gelben Öl zu trennen, war ohne Erfolg. Kristalle und Destillat hatten gleich üblen Geruch nach Selenwasserstoff und waren an der Luft nur kurze Zeit beständig. Bald trat

sichtbare Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Selen ein. Kristalle, welche im Vakuum in ein kaltes Glasrohr sublimiert waren und darin durch Abschmelzen der Röhre im Vakuum eingeschlossen, aufbewahrt werden sollten, waren bereits nach einigen Minuten in ein klares, blaßgelbes Öl verwandelt. Andere Kristalle wurden im trockenen Stickstoffkasten mit Filtrierpapier zu trocknen versucht. Dabei verwandelten sich die Kristalle augenblicklich wieder in gelbes Öl.

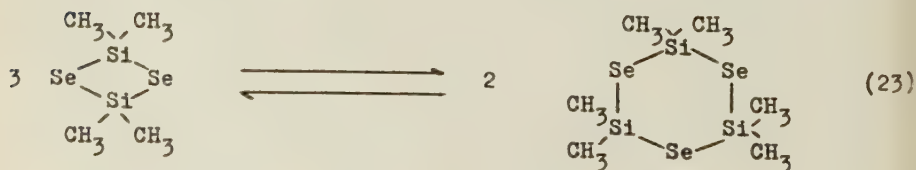
Die Selenanalyse des Öls (Versuch 39) ergab 53,05 % Selengehalt. Der berechnete Selengehalt für $[(CH_3)_2SiSe]_x$ beträgt 57,66 %. Die Molekulargewichtsbestimmung am gelben Öl führte zu dem Wert 436. Das theoretische Molekulargewicht für ein Trimeres der Zusammensetzung $[(CH_3)_2SiSe]_3$ beträgt 411. Die Kristalle waren in reiner Form für eine analytische Untersuchung nicht faßbar. Sie standen offensichtlich in einem Reaktionsgleichgewicht mit dem gelben Öl, welches das Cyclohexamethyltrisilselan $[(CH_3)_2SiSe]_3$ repräsentierte.

Eine ähnliche Beobachtung machten E. WIBERG und C. DATHE ⁵⁶⁾ an einer ganz analog gebauten Silizim-Schwefelverbindung. Nachdem nämlich 1952 M.Y. ETIENNE ⁵⁷⁾ das in der amerikanischen Patentliteratur beschriebene trimere Dimethylsiliziumsulfid nach Gleichung (29) darstellen wollte, erhielt er kein trimeres, sondern ein dimeres Dimethylsiliziumsulfid als Reaktionsprodukt. Nachdem dieser Versuch zwei verschiedene Ergebnisse geliefert hatte, haben E. WIBERG und C. DATHE diese Reaktion genauer untersucht. Sie fanden, daß bei dem Patentverfahren nach Gleichung 19 dimeres und trimeres Dimethylsilthian gleichzeitig nebeneinander entstehen. Sie ließen sich bei ihren Studien von der Tatsache unterstützen, daß auch die ähnlich gebaute Metathiohorsäure B (SH) S sowohl in einer dimeren als auch in einer trimeren Form vorliegen kann ⁵⁸⁾. Beide Formen, das dimere und das trimere Dimethylsiliziumsulfid lassen sich je nach thermischer Behandlung ineinander überführen und stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei Zimmertemperatur verwandelt sich alles Dimere allmählich in Trimeres. Andererseits läßt sich Trimeres durch Temperatursteigerung und Abschrecken in Dimeres umwandeln:



Infolge der geringeren Umwandlungsgeschwindigkeit konnten die einzelnen miteinander im Gleichgewicht stehenden Komponenten bei den genannten Schwefelverbindungen auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Ebenso konnte ihre gleichartige chemische Zusammensetzung durch Analysen bewiesen werden. Das dimere Dimethylsiliziumsulfid hat einen Schmelzpunkt von $112 - 113^\circ \text{C}$ und läßt sich durch rasches Abpressen auf Filtrierpapier vom Trimeren reinigen. Letzteres schmilzt bereits bei $17 - 18^\circ \text{C}$.

Die analog gebaute Silizium-Selenverbindung besitzt ebenso zwei polymorphe Formen. Die bei der Sublimation entstehenden Kristalle stellen ohne Zweifel eine solche Form dar, die sich von der im Öl repräsentierten zweiten Form des Dimethylsiliziumselenids durch einen anderen Polymerisationsgrad unterscheidet. Während das Öl durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als trimeres Dimethylsiliziumselenid identifiziert werden konnte, waren Polymerisationsgrad und Schmelzpunkt der kristallinen Form infolge zu rascher Umwandlung in das Trimere nicht zu bestimmen. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch hier wie im Falle des Dimethylsiliziumsulfids Dimeres und Trimeres miteinander im Gleichgewicht stehen:



Die Gesamtausbeute an Dimethylsiliziumselenid betrug 3,5 g. Ein hochpolymeres Produkt mit der Formel $[(CH_3)_2SiSe]_x$ konnte nicht beobachtet werden.

d. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumselenid

Nachdem Methylenchlorid mit Polyseleniden in glatter Reaktion hochpolymere Methylenpolyselenide $(CH_2Se_x)_y$ geliefert hatte, erhob sich die Frage, ob in analoger Weise durch Umsetzung einer Siliziumdihalogenverbindung mit Alkalipolyseleniden entsprechende Siliziumpolyselenide vom Typ $[Si(CH_3)_2Se_x]_y$ entstehen.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden 10,1 g Natriumdiselenid in 30 ml Benzol aufgeschlämmt und mit 6,3 g Dimethyldichlorsilan in 70 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß gekocht (Versuch 40). Nach vier Stunden stellte sich heraus, daß das eingesetzte Natriumdiselenid kaum reagiert hatte und fast unverändert vorlag. Die benzolische Lösung hatte sich nur schwach gelblich gefärbt. Nach Filtration unter Luftabschluß und Abdestillieren des Benzols blieb nur wenig gelbes Öl zurück, das zwischen 90 und 110° C im Vakuum destillierte. Die Ausbeute betrug ca. 800 mg.

Die Analyse (Versuch 41) des Destillats ergab nur einen Selengehalt von 37,07 %. Der theoretische Gehalt an Selen beträgt für $(CH_3)_2SiSe_2$ 73,1 %, für $(CH_3)_2SiSe$ 57,6 %.

Es konnte weder ein hochpolymerer Körper noch ein anderes definiertes Produkt erhalten werden.

2. Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid

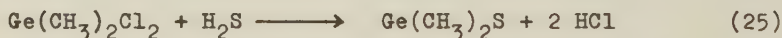
a. Allgemeines

Nach der erfolgreich verlaufenen Reaktion zwischen Dimethyldichlorsilan und Selenid, wobei Cyclo-Hexamethyltrisilselan

entstand, sollte auch das aus der gleichen Gruppe des Periodensystems stammende Element Germanium in Form der analogen Verbindung mit Natriumselenid umgesetzt werden. In Analogie zur erhaltenen Silizium-Selenverbindung wurde ein Dimethylgermaniumselenid nach Gleichung 24 erwartet:



Ähnlich gebaute Verbindungen, in denen Selen durch Schwefel oder Sauerstoff ersetzt ist, haben E.G. ROCHOW⁵⁹⁾ bzw. E.A. FLOOD⁶⁰⁾ und andere Forscher^{61), 62), 63)} dargestellt. Das von E.G. ROCHOW beschriebene Dimethylgermaniumsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{GeS}$ ist von wachsähnlicher Beschaffenheit und hat einen Geruch nach Zwiebeln. Es schmilzt bei $55,5^\circ$ und siedet bei 302° C. E.G. ROCHOW stellte diese Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dimethylgermaniumdichlorid nach Gleichung 25 dar:



Den Polymerisationsgrad von Dimethylgermaniumsulfid hat E.G. ROCHOW nicht ermittelt.

Die Germaniumanalysen der vorliegenden Arbeit sind nach den Angaben von E.B. JOHNSON und L.M. DENNIS⁶⁴⁾ durchgeführt worden.

b. Isolierung eines trimeren, cyclischen

Dimethylgermaniumselenids $[\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_3$

6 g Natriumselenid wurden in einem Molverhältnis von 1 : 1 in absolutem Benzol mit 6,6 g Dimethyldichlorgerman versetzt. (Versuch 42). In Stickstoffatmosphäre trat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter kräftigem Rühren Reaktion ein. Das aufgeschlämmte Natriumselenid färbte sich allmählich braunrot. Nach einer halben Stunde wurde noch 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Danach setzten sich beim Erkalten und Beenden des

Rührens die Trübstoffe ab und das benzolische Medium erschien als klare, gelb gefärbte Lösung. Nach dem Absaugen wurde das Benzol abdestilliert, wobei ein zähflüssiges, gelbes Öl zurückblieb. Dieses Öl destillierte bei 2 Torr ab 90° C als schöne, viskose, prächtig gelb gefärbte Flüssigkeit. Die Siedetemperatur stieg jedoch dauernd an und die Destillation wurde unterbrochen. Beim Erkalten erstarrte das zuerst zähflüssige Öl zu einer gelben wachsähnlichen, festen Masse.

Über Nacht begann das Destillat in Form schöner Rauten zu kristallisieren. Nach zwei Tagen war der größte Teil des Destillats auskristallisiert. Die rautenförmigen Kristalle wurden abgesaugt und dann zwischen Filtrierpapier von anhaftendem Öl gereinigt und erschienen danach farblos. Sie hatten einen Schmelzpunkt von 53° C.

Die Elementaranalyse (Versuch 43) ergab für Germanium, Selen, Kohlenstoff und Wasserstoff folgende Prozentgehalte:

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
39,93 % Germanium	40,1 % Germanium
40,36 % Selen	43,6 % Selen
13,84 % Kohlenstoff	13,2 % Kohlenstoff
3,18 % Wasserstoff	3,1 % Wasserstoff

Die Molekulargewichtsbestimmung an den Kristallen nach BECKMANN in Benzol ergab ein Molgewicht von 501. Das theoretische Molgewicht für ein trimeres Dimethylgermaniumselenid $[(CH_3)_2GeSe]_3$ beträgt 544. Nach diesem Analysenergebnis handelt es sich bei dem kristallinen Umsetzungsprodukt um das Cyclo-Hexamethyltrigermaselan $[(CH_3)_2GeSe]_3$. Es hat einen unangenehmen Geruch nach Selenwasserstoff, jedoch nicht so stark wie die entsprechende Siliziumverbindung. Dieser Unterschied rührt von der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit der Germaniumverbindung her. Während Hexamethyltrisilselan bereits durch Luftfeuchtigkeit rasch Zersetzung erleidet, kann man die Kristalle der entsprechenden Germaniumverbindung in kaltes Wasser legen,

ohne daß dabei eine merkliche Umsetzung stattfindet. Erst beim Erwärmen tritt unter Zischen Zersetzung durch Hydrolyse ein, wobei Selenwasserstoff entsteht.

c. Bildung eines polymeren Dimethylgermaniumselenids

Bei der Vakuumdestillation in Versuch 42 verblieb als Rückstand eine gelbe, wachsähnliche Masse, welche vor dem Destillationsprozeß als gelbes Öl vorlag und als solches in Benzol oder in anderen Lösungsmitteln gut löslich war. Nach dem Destillationsprozeß jedoch war das Öl erstarrt und nurmehr teilweise in Benzol löslich. Der Körper war vermutlich ein Kondensat, welches sich unter dem Einfluß der zur Destillation benötigten Temperatur aus niederen $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ -Einheiten gebildet hatte. Es bestand wohl aus einem Gemenge verschiedener Polymerisate.

Die Analyse (Versuch 44) zeigte, daß der Körper einen gegenüber dem theoretischen Wert für $[\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_x$ erhöhten Selengehalt besaß. Der Germaniumgehalt lag unterdessen beachtlich tiefer als es die theoretische Zusammensetzung $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ erwarten läßt:

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
46,75 % Selen	43,6 % Se
33,13 % Germanium	40,1 % Ge
10,78 % Kohlenstoff	13,2 % C
1,98 % Wasserstoff	3,1 % H

Das Produkt begann bei 60°C zu sintern und bildete bei 150°C eine trübe Schmelze. Es hatte nur einen schwachen, unangenehmen Geruch nach Selenwasserstoff.

3. Reaktionen von Triphenylchlorzinn bezw.

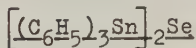
Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid

a. Allgemeines

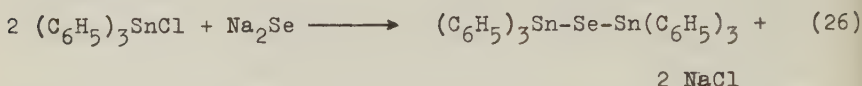
Als nächst höheres Element der vierten Gruppe wurde Zinn in Form von Triphenylchlorzinn und Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid zur Umsetzung gebracht. Bei dem zunehmenden Metallcharakter in der Reihenfolge Kohlenstoff-Silizium-Germanium-Zinn ist in der Zinn-Selen-Bindung eine mehr ionogene Bindungsart vertreten, welche dem erwarteten alkylierten Zinnselenid stärkeren Salzcharakter verleiht. Nach G.J.M. van der KERK, J.G.A. LUIJTEN und J.G. NOLTES (siehe Anmerkung) ergeben sich aus der zunehmenden Größe der Atomradien in der Reihe C, Si, Ge, Sn, Pb wichtige Folgerungen für das Reaktionsverhalten zinnorganischer Verbindungen. Infolge der - mit der Zunahme der Atomradien verbundenen - Abnahme der gegenseitigen Beeinflussung von Substituenten wird der Angriff chemischer Agentien erleichtert. Die in der gleichen Reihenfolge zunehmenden interatomaren Distanzen führen ferner zu einer Verringerung der Bindungskräfte zwischen Zentralatom und Substituent. Aus solchen Betrachtungen geht hervor, daß die geplanten Umsetzungen bedeutend leichter ablaufen als die Reaktionen mit Halogenkohlenwasserstoffen.

Anmerkung: Die Autoren vermitteln eine umfassende Übersicht über die Entwicklung der zinnorganischen Chemie in den letzten Jahren in: Angew. Chem. 70. 298 - 306. 21/5. 1958.

b. Darstellung eines Bis-Triphenylzinn-selenids



Bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriumselenid wurde entsprechend Gleichung 26 das Bis-Triphenylzinn-selenid erwartet:



Zu diesem Zweck wurden 38,1 g Triphenylzinnchlorid gemäß einem Molverhältnis von 2 : 1 mit 6,2 g Natriumselenid in ca. 120 ml absolutem Benzol unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht (Versuch 45). Nach etwa 45 Minuten (in dieser Zeit war die Zinnverbindung in benzolischer Lösung zur benzolischen Aufschlämmung des Natriumselenids zugetropft worden) Kochen am Rückfluß hatte das Reaktionsmedium gelbe Farbe angenommen. Anschließend ließ sich die benzolische Lösung von ausgeschiedenem Natriumchlorid durch Filtration auf der Fritte trennen. Nachdem das Benzol durch Destillation abgezogen war, verblieb ein schwach rosa gefärbter, fester Körper, der sich in Äthanol bei geringer Löslichkeit umkristallisieren ließ. Dabei kristallisierte der selenhaltige Stoff in schönen, weißen Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 148,5° C hatten. (Schmelzpunkt des Triphenylchlorzinns: 106° C). Die Substanz erwies sich in einer qualitativen Analyse als chlorfrei. Die Ausbeute betrug 35 g, was 90 % der Theorie entspricht.

Die Elementaranalyse ergab folgende Prozentgehalte an Zinn, Selen, Kohlenstoff und Wasserstoff (Versuch 46):

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
29,24 % Zinn	30,5 % Sn
10,00 % Selen	10,2 % Se
55,71 % Kohlenstoff	55,5 % C
3,70 % Wasserstoff	3,8 % H

Die Molekulargewichtsbestimmung (Versuch 47) in Benzol nach BECKMANN führte zu dem Wert 728,9. Das theoretische Molekulargewicht beträgt 778,4.

Auf Grund der Analysenergebnisse und des gefundenen Wertes für das Molekulargewicht wurde festgestellt, daß es sich bei dem kristallinen Körper um das erwartete Bis-Triphenyl-Zinnselenid handelt. Der genannte Körper zeigt an der Luft und im Wasser große Beständigkeit und ist völlig geruchlos. Er nimmt Wasser schlecht auf und zeigt auch beim Kochen darin keine Hydrolyseerscheinungen.

Die Bestimmung des Zinngehalts wurde nach K.A. KOZESCHKOV ⁶⁵⁾ wie folgt durchgeführt: nach der oxydativen Zerstörung des metallorganischen Körpers mittels rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure im Quarz-Rohr wurden die beiden Säuren vorsichtig abgeraucht und das auf diese Weise entstehende Zinndioxyd bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

c. Darstellung eines trimeren, cyclischen Dimethylzinn-selenids $\left[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se} \right]_3$

Die Umsetzung von Natriumselenid mit dem bifunktionellen Dimethyldichlorzinn ließ wiederum ein polymeres Dimethylzinn-selenid nach Gleichung 27 erwarten:



So gelangten in einem Molverhältnis von 1 : 1 10,5 g Dimethyldichlorzinn mit 6 g Natriumselenid zur Reaktion (Versuch 48). Dabei wurde die Zinnverbindung wiederum zunächst in absolutem Benzol gelöst und beim Rühren und Kochen am Rückfluß in Stickstoffatmosphäre der benzolischen Natriumselenid-Aufschlammung zugetropft. Das Reaktionsmedium färbte sich bald rosa und schließlich rotbraun. Nachdem alles Dimethyldichlorzinn zugegeben war, wurde noch eine halbe Stunde weiter

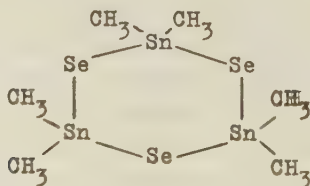
erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch eine Glasfritte filtriert und das benzolische Filtrat destilliert. Bei der Destillation blieb ein fester, rotbrauner Körper zurück. Dieser konnte in Methanol umkristallisiert werden. Dabei kristallisierten 8 g (das sind 73,3 % der theoretischen Ausbeute) sehr schwach rosa gefärbte, schöne Nadeln aus, welche einen Schmelzpunkt von 119°C hatten. Dimethyldichlorzinn schmilzt bei 107°C .

Die Elementaranalyse dieser Kristalle brachte folgendes Ergebnis (Versuch 49):

<u>gefunden:</u>	<u>berechnet:</u>
51,54 % Zinn	52,2 % Sn
30,88 % Selen	34,7 % Se
10,64 % Kohlenstoff	10,5 % C
2,31 % Wasserstoff	2,6 % H

Die Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN in Benzol ergab den Wert 637,8 (Versuch 50). Das theoretische Molekulargewicht für ein trimeres Dimethylzinnsele-
 $\left[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}\right]_3$ beträgt 682,8.

Der Vergleich der gefundenen mit den berechneten Werten berechtigt wohl die Annahme, daß es sich bei den Kristallen um das cyclisch gebaute, trimere Dimethylzinnsele-
 delt:



Der Körper hat große Beständigkeit. An der Luft und selbst in kochendem Wasser tritt keine merkliche Veränderung ein. Dimethylzinnselenid ist wie Bis-Triphenylzinnselenid ohne Geruch.

4. Zusammenfassung

Die Umsetzungen von alkylierten Monohalogeniden des Siliziums und Zinns mit Natriumselenid führten erwartungsgemäß zu einem Disilselan bzw. Distanselan. Beide Verbindungen haben eine Struktur, welche derjenigen der Disiloxane analog ist.

Die Dimethyldichlorverbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns führten bei ihren Umsetzungen mit Natriumselenid nicht zu hochpolymeren Verbindungen, sondern zu den cyclisch strukturierten, alkylierten, trimeren Seleniden der genannten Elemente, wobei Natriumchlorid abgespalten wurde. Die Umsetzungen ließen sich in Benzol bei glatter Reaktion verhältnismäßig leicht durchführen.

Die Beständigkeit der erhaltenen Produkte nimmt in der Reihenfolge Silizium - Germanium - Zinn entsprechend der Zunahme des Salzcharakters dieser Verbindungen zu. Während trimeres Dimethylsiliziumselenid an der Luft bereits stark Hydrolyse und Oxydation unter Ausscheidung von elementarem Selen erleidet, ist Dimethylgermaniumselenid an der Luft bedeutend beständiger und hydrolysiert erst in heißem Wasser. Das analog gebaute Dimethylzinnselenid zeigt unterdessen die größte Beständigkeit unter diesen Stoffen. Es erleidet an der Luft auch nach Monaten keine Veränderung. Selbst in kochendem Wasser tritt keine chemische Veränderung ein.

In der gleichen oben genannten Reihenfolge nimmt die Intensität des Geruchs dieser beschriebenen Produkte ab. Während die Siliziumverbindung stark unangenehmen Geruch nach Selenwasserstoff infolge Hydrolyse besitzt, hat Dimethylgermaniumselenid

nur noch schwachen Geruch nach diesem übel riechenden Gas. Dagegen ist die entsprechende Zinnverbindung völlig geruchlos.

Die Schmelzpunkte der Produkte nehmen in der Reihenfolge Silizium - Germanium - Zinn entsprechend der Zunahme des Salzcharakters dieser Verbindungen zu:

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Se}_3$	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}_3$	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}_3$
flüssig Kp. 94°C /2mm	fest Fp. 53°C	fest Fp. 119°C

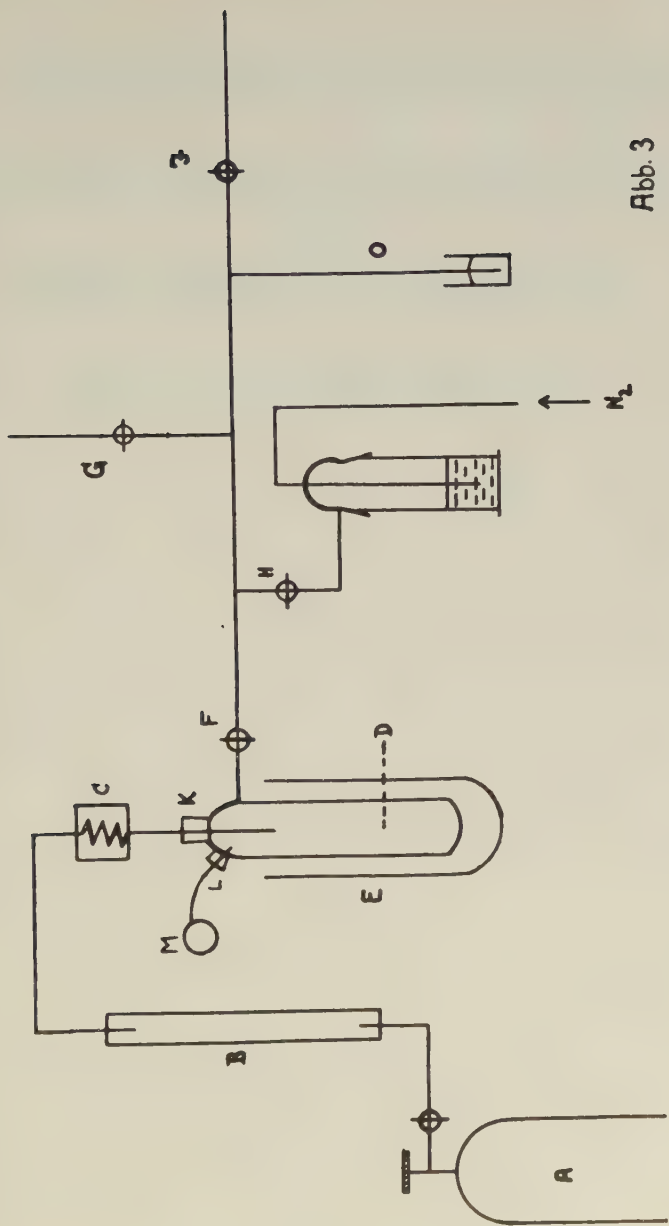


Abb. 3

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Reaktionen von Dihalogenkohlenwasserstoffen mit Seleniden

1. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid bzw. Selenwasserstoff

a. Darstellung von Natriummonoselenid

Versuch 1

Zweck: Darstellung von Natriummonoselenid definierter Zusammensetzung.

Durchführung: Gasförmiges Ammoniak wird in der in Abb. 3 veranschaulichten Apparatur verflüssigt.

Aus einer Ammoniakbombe A wird Ammoniak in mäßig starkem Strom über ein mit Ätzkali gefülltes Rohr B und einen mit Trockeneis - Methanol gekühlten Kondensor C in die Reaktionsfalle D geleitet. Dabei wird auch die Reaktionsfalle D in einem DEWAR - Gefäß E mit Methanol - Trockeneis gekühlt. Während dieses Kondensationsprozesses bleiben die Schliffhähne F und G zur Vermeidung eines Überdruckes in der Apparatur geöffnet. Das Gasleitungsrohr führt über G zum Abzug. Der Hahn H führt über eine umgekehrt geschaltete Waschflasche (als Kontrolle) zur Stickstoffbombe und bleibt vorerst ebenso wie Hahn J geschlossen. Letzterer ist mit einer Ölvakuumpumpe verbunden. Sobald das Reaktionsgefäß D zu $\frac{3}{4}$ mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, (ca. 180 ml), wird der Ammoniakzustrom abgeschlossen und das Kondensationsgefäß, das mit D durch einen Schliff-Tubus K verbunden ist, entfernt. Die Öffnung bei K wird mit einem

Schliffstopfen versehen. Dann setzt man durch diese Öffnung 2,2 g metallisches Natrium zu (unter Petroläther abgewogen und in genügend kleine Stücke geschnitten) und verschließt K. Danach entfernt man das Dewargefäß E und setzt unter D einen Magnetrührer, mit welchem die blaue Lösung gut gerührt wird. Das Reaktionsgefäß besitzt einen seitlich oben angesetzten Tubus L, an dem über einen Schliff eine Birne M angeschlossen ist. Diese Birne ist mit 3,8 g Selen gefüllt.

Nun wird unter gutem Rühren durch Drehen der Birne M um ihre Schliffachse L das abgewogene Selen langsam und vorsichtig zur blauen Lösung gegeben. Den Endpunkt der gewünschten Reaktion erkennt man leicht daran, daß die zunächst schwarzblaue Lösung gegen Ende immer heller und schließlich farblos wird. Das entstandene Natriummonoselenid ist in flüssigem Ammoniak unlöslich und wird als weiße Aufschlammung sichtbar. Nun wird die Birne M entfernt und L durch eine Schliffhülse verschlossen. Das überschüssige Ammoniak wird schließlich durch vorsichtiges Erwärmen des Reaktionsgefäßes D mit einem Fön unter ständigem Umrühren abgedampft. Zuletzt liegt das Natriumselenid als staubtrockenes Pulver vor. Dann wird bei G geschlossen und die Apparatur über J evakuiert. Anschließend wird das Vakuum über H mit Stickstoff aufgefüllt. Das Manometer O dient zur Druckkontrolle.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von 2,2 g Natrium mit 3,8 g Selen in flüssigem Ammoniak entstehen 6 g Natriummonoselenid.

b. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriummonoselenid in wässrigem Alkohol

Versuch 2

Zweck: Darstellung von polymerem Selenoformaldehyd durch

Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in einer Mischung von Wasser und Alkohol.

Durchführung: 4 g Natriummonoselenid werden in der in Abb. 2 ersichtlichen Reaktionsfalle D mit einer Mischung von 75 ml Äthanol und 75 ml Wasser unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Sobald das Reaktionsgefäß geöffnet wird, schickt man durch H einen mäßig starken Stickstoffstrom durch die Apparatur; dabei kann infolge Ausströmens von Stickstoff bei der gewünschten Öffnung kein Luftsauerstoff in die Apparatur gelangen. Das Wasser wird zum Vertreiben des darin gelösten Sauerstoffs vorher unter Stickstoffatmosphäre ausgekocht und erkalten lassen. Nun wird im Stickstoffgegenstrom eine Lösung von 3 g Methylenchlorid in 50 ml Äthanol zugegeben und bei K ein Rückflußkühler aufgesetzt. Dann wird die Reaktionsmischung eine Stunde lang im Stickstoffstrom am Rückfluß gekocht, wobei gut umgerührt wird. Nach dem Abkühlen erkennt man am Boden des Reaktionsgefäßes feine Kristalle. Die darüber stehende Lösung hat eine braune Farbe. Nun filtriert man durch eine Saugnutsche; beim Nachwaschen der kristallinen Substanz, welche im Filter verbleibt, geht der größte Teil des Festkörpers in Lösung und läßt sich mit Silbernitrat als Natriumchlorid identifizieren. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser hinterbleibt auf dem Filter nur sehr wenig Substanz von silbrig-glänzendem Aussehen.

Ergebnis: Nach einer Stunde Reaktionszeit in wässrig-alkoholischem Medium lassen sich kaum faßbare Mengen eines unlöslichen Körpers gewinnen.

Versuch 3

Zweck: Wiederholung des Versuchs 2 mit verlängerter Reaktionszeit zwecks Erhöhung der Ausbeute an polymerem Umsetzungsprodukt.

Durchführung: 1,5 g Natriummonoselenid wurden in 10 ml Wasser (das vorher durch Auskochen sauerstoff-frei gemacht wurde) unter den gleichen Bedingungen, wie sie in Versuch 2 beschrieben sind, aufgelöst. Dazu wurden 12 ml Äthanol mit 1,1 g Methylenchlorid gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 5 Stunden unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß gekocht und dabei mit einem Magnetrührer gut gerührt. Nach dem Abkühlen zeigte die dunkelbraun gefärbte Lösung am Boden des Gefäßes beachtliche Mengen eines festen Körpers. Die Lösung wurde auf der Nutsche abgesaugt, wobei auf der Nutsche eine mercaptanartig riechende, schmutziggelbe, schmierige Substanz zurückblieb. Im Filtrat konnte viel Chlorid nachgewiesen werden. Die knetbare Festsubstanz ließ sich mit dem Spatel durch intensives Digerieren in Benzol zu einem Pulver verarbeiten. Nach dem Abdekantieren des Benzols wurde das Pulver nochmals mit Äther digeriert, erneut abdekantiert und dann im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 1 g.

Ergebnis: Nach fünf-stündiger Umsetzungszeit von Methylenchlorid mit Natriumselenid in wässrig-alkoholischem Medium entstanden faßbare Mengen einer grünlich-gelben, pulverigen Masse.

Versuch 4

Zweck: Selen-Analyse des in Versuch 3 erhaltenen pulverförmigen Produkts.

Durchführung: Die Substanz wurde in der Bombe nach B. WURTZSCHMITT mit Natriumperoxyd aufgeschlossen und das Aufschlußgut nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen. Nach Verkochen des Peroxyds wurde abgekühlt und mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Danach wurde auf dem Dampfbad durch Einleiten von Schwefeldioxyd aus der Bombe das Selen in elementarer Form ausgefällt und auf einer G 4-Fritte

bei 120° C getrocknet und gewogen.

Einwaage-Substanz:	0,0435 g	
Auswaage Selen	: 0,0170 g	
Selengehalt	: 39,08 %	(Theorie: 84,95 % Se)

Ergebnis: Das in Versuch 3 erhaltene Produkt hat nicht den theoretischen Selengehalt, den das erwartete $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ fordert.

c. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium-
selenid in reinem Alkohol

Versuch 5

Zweck: Darstellung von polymerem Selenoformaldehyd durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in reinem Alkohol.

Durchführung: 6 g Natriumselenid wurden - wie in Versuch 2 beschrieben - unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml Äthanol gelöst und mit 4,4 g Methylenchlorid (entsprechend einem Molverhältnis 1 : 1) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde nun im Stickstoffstrom 5 1/2 Stunden lang am Rückfluß gekocht und mit dem Magnetrührer gut gerührt. Nach 2 - 3 Stunden schied sich ein fester Körper ab, welcher graugrüne Farbe hatte. Die darüber stehende alkoholische Lösung hatte intensiv gelbe Farbe angenommen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgut auf der Saugnutsche filtriert, der feste Körper auf dem Filter mit heißem Äthanol gründlich ausgewaschen und die gelben Filtrate miteinander vereinigt. Danach wurde die auf dem Filter zurückgebliebene graugrüne Masse durch Auswaschen mit Wasser von darin befindlichem Kochsalz gereinigt. Das pulverförmige Polymerisat wurde anschließend im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute betrug 2 g; das sind 45 % der Theorie,

bezogen auf die eingesetzte Menge Natrium-selenid. Das Pulver war unlöslich in Äther, Äthanol, Dioxan, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. In Benzol war die Substanz nur schlecht löslich. Die Löslichkeit betrug 1,6 g Substanz pro Liter siedendem Benzol. In kleinen Anteilen wurde der Körper in Benzol umkristallisiert, wobei sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle bildeten, welche einen Schmelzpunkt von 213° C hatten.

Ergebnis: Die Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in reinem Alkohol führt zu einem pulverförmigen Produkt, welches in Benzol bei geringer Löslichkeit umkristallisiert werden kann. Außerdem fällt ein gelbes äthanolisches Filtrat an, das in Versuch 8 aufbereitet wird.

Versuch 6

Zweck: Elementaranalyse der in Versuch 5 erhaltenen blassgelben Kristalle.

Durchführung:

Selenbestimmung:

Einwaage Substanz:	0,0468 g	
Auswaage Selen	:	0,0395 g
Selengehalt	:	84,5 % (Theorie: 84,9 % Se)

CH-Bestimmung nach LIEBIG:

Einwaage Substanz:	5,148 mg	
Auswaage	:	2,570 mg CO ₂
		1,080 mg H ₂ O
Kohlenstoffgehalt:	13,63 %	(Theorie: 12,9 % C)
Wasserstoffgehalt:	2,35 %	(" : 2,2 % H)

Ergebnis: Die Analyse der in Versuch 5 erhaltenen blassgelben Kristalle ergab die Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Se})_x$.

Versuch 7

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung an den in Versuch 5 erhaltenen Kristallen nach RAST in Campher.

Durchführung:

Einwaage Substanz: 0,0080 g

Einwaage Campher : 0,1164 g

Gefrierpunktserniedrigung: ΔT : $4,2^\circ \text{C}$

Molekulargewicht : 654

(Theoretisches Molekulargewicht für Heptameres: 651).

Versuch 8

Zweck: Aufbereitung des in Versuch 5 angefallenen intensiv gelb gefärbten äthanolischen Filtrats.

Durchführung: Das in Versuch 5 erhaltene gelbe alkoholische Filtrat wurde in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad zur Trockene eingedampft, wobei ein Gemenge gelben, übel riechenden Öls mit Kochsalz zurückblieb. Das gelbe Öl wurde mit Benzol aufgenommen und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde durch ein Faltenfilter filtriert, und das im Filter befindliche Natriumsulfat mit frischem Benzol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate gelangten anschließend zur Destillation. Zuerst ging bei Normaldruck das Benzol über. Dann ging bei Fortsetzung der Destillation im Vakuum (2 Torr) bei 60°C ein gelbes Öl in die Vorlage. Aber der Siedepunkt war nicht konstant, sondern stieg fortwährend an. Bei ca. 90° Siedetemperatur hörte die Destillation schließlich auf. Trotz Erhöhung der Ölbadtemperatur auf über 200°C fand im Vakuum keine Destillation mehr statt. Die Ausbeute an gelbem

Öl in der Vorlage betrug 2 g. Nach dem Erkalten des Destillierkolbens war der Rückstand darin erstarrt und in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich geworden. Die erstarrte Schmelze ließ sich mit dem Pystill in der Reibschale zu einem amorphen Pulver zerstoßen.

Ergebnis: Bei der Destillation der äthanolischen Lösung konnte infolge dauernden Ansteigens der Siedetemperatur keine Fraktionierung vorgenommen werden. Zunächst ging ein Teil der Substanz als gelbes Öl in die Vorlage, dann aber fand keine Destillation mehr statt und nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer festen Masse.

Versuch 9

Zweck: Selen-Analyse des in Versuch 8 bei der Destillation zurückgebliebenen, erstarrten Körpers.

Durchführung:

Einwaage Substanz:	0,0933 g
Auswaage Selen :	0,0761 g
Selengehalt	: 81,56 % (Theorie: 84,9 % Se)

Ergebnis: Das bei der Destillation in Versuch 8 im Rückstand erstarrte Polymerisat hat einen etwas niedrigeren Selengehalt, als es der Formel $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ entsprechen sollte.

Versuch 10

Zweck: Selen-Analyse des bei der in Versuch 8 überdestillierten gelben Öls.

Durchführung:

Einwaage Substanz:	0,0932 g
Auswaage Selen :	0,0664 g
Selengehalt	: 71,3 % (Theorie: 84,9 % Se)

Ergebnis: Das in Versuch 8 destillierte gelbe Öl scheint ein verunreinigtes Produkt zu sein.

Versuch 11

Zweck: Trennung des bei der in Versuch 8 destillierten, gelben Öls von noch anhaftendem Lösungsmittel im Hochvakuum bei Raumtemperatur.

Durchführung: Ein 50 ml - Schliffkölbchen wurde über eine Falle mit einer Hochvakuumapparatur verbunden und enthielt eine Probe des gelben Öls. Die Falle wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. In dieser Falle sollten die im Hochvakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile eingefroren werden. Das Öl blieb drei Tage lang in dieser Apparatur bei gewöhnlicher Temperatur dem Hochvakuum überlassen. Nach etwa eineinhalb Tagen konnte eine merkliche Abnahme der Flüssigkeitsmenge beobachtet werden. Unterdessen hatten sich am abgesunkenen, oberen Flüssigkeitsrand und besonders am Boden des Gefäßes kleine blumenförmige Kristallbüschel gebildet. Dennoch blieb beim weiteren Belassen der Substanz im Hochvakuum das übrige Öl flüssig. Nach drei Tagen wurde diese Behandlung unterbrochen, die wenigen Kristalle auf einem Tonteller von anhaftendem Öl getrocknet und dann analysiert.

In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage befanden sich nach dem Auftauen zwei Flüssigkeitsschichten, von der die untere etwas gelb gefärbt war. Der Inhalt der Kühlfalle hatte unangenehmen Mercaptangeruch.

Ergebnis: Durch die beschriebene Behandlung des gelben Öls im Hochvakuum bei Raumtemperatur war eine kleine Flüssigkeitsmenge vom Öl getrennt worden. Der ölige Rückstand kristallisierte nur zu einem geringen Teil.

Versuch 12

Zweck: Selen-Analyse des in Versuch 11 verbliebenen Öls und der Kristalle.

Durchführung:

Öl:

Einwaage Substanz:	0,1106 g	
Auswaage Selen :	0,0862 g	
Selengehalt :	77,94 %	(Theorie: 84,95 % Se)

Kristalle:

Einwaage Substanz:	0,0737 g	
Auswaage Selen :	0,0603 g	
Selengehalt :	81,82 %	(Theorie: 84,95 % Se)

Ergebnis: Durch die in Versuch 11 beschriebene Behandlung des gelben Öls im Hochvakuum konnten selenärmere Begleitsubstanzen zum Teil entfernt werden. Der Selengehalt in Öl und Kristallen war dadurch höher geworden. Auf diese Weise haben die Substanzen den theoretischen Selengehalt jedoch nicht erreicht.

Versuch 13

Zweck: Molekulargewichtsbestimmungen nach BECKMANN in Benzol an Öl und Kristallen, welche in Versuch 11 erhalten wurden.

Durchführung:

Öl:

Einwaage Substanz:	0,1532 g
Einwaage Benzol :	21,97 g
Gefrierpunktserniedrigung:	$\Delta T = 0,125^{\circ} \text{ C.}$
Molekulargewicht:	284

(Theoretisches Molekulargewicht für trimeren Selenformaldehyd beträgt 279).

Kristalle:

Einwaage Substanz: 0,1207 g

Einwaage Benzol : 21,97 g

Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T = 0,060^{\circ} \text{C}$.

Molekulargewicht : 467

(Theoretisches Molekulargewicht für einen pentameren Selenoformaldehyd: 465).

Ergebnis: Das in Versuch 11 erhaltene Öl und die Kristalle zeigen in benzolischer Lösung das Molekulargewicht eines trimeren bzw. pentameren Selenoformaldehyd.

d. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid
in Diäthyläther als Reaktionsmedium

Versuch 14

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumselenid in Äther zur Ermöglichung milderer Reaktionsbedingungen.

Durchführung: Ähnlich wie in Versuch 2 beschrieben, wurden 6 g fein pulverisiertes Natriummonoselenid in 90 ml Diäthyläther aufgeschlämmt. Zu dieser Aufschlammung wurden dann unter Stickstoffatmosphäre 4,4 g Methylenchlorid gegeben und 10 Stunden lang im Wasserbad unter starkem Rühren am Rückfluß gekocht. Nach 10 Stunden wurde das Kochen und Rühren eingestellt. Nach dem Absitzen des aufgeschlämmten Selenids war zu erkennen, daß die ätherische Lösung völlig farblos und unverändert vorlag. Eine mit der Pipette entnommene Probe des Äthers hinterließ nach dem Verdampfen kein Reaktionsprodukt. Auch das Natriumselenid lag nach wie vor unverändert in der Reaktionsfalle.

Ergebnis: Zwischen Methylenchlorid und Natriumselenid fand in ätherischem Medium selbst nach 10 Stunden keine Reaktion statt.

e. Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff
in Gegenwart von Triäthylamin im Bomben-
rohr bei Raumtemperatur

Versuch 15

Zweck: Darstellung von polymerem Selenoformaldehyd durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Methylenchlorid in Gegenwart von Triäthylamin als HCl-aspaltende Base im Bombenrohr bei Zimmertemperatur.

Durchführung: Eine Reaktionsfalle, in welcher sich nach Versuch 1 unter Stickstoffatmosphäre 6 g Natriummonoselenid befanden, trug einen mit 30 ml halbkonzentrierter Salzsäure gefüllten Tropftrichter (siehe Abb. 1, Seite 15). Außerdem befanden sich am oberen Teil der Falle seitlich zwei Rohranschlüsse. Der eine war mit einem Hahn verschließbar und für die Zufuhr von Stickstoff bestimmt. Der zweite Rohranschluß führte einerseits zu einem mit flüssiger Luft gekühlten Bombenrohr, andererseits über einen Hahn zur Ölvakuumpumpe. Das Bombenrohr enthielt eine Mischung von 4,05 g Methylenchlorid ($d = 1,336$) und 9,7 g Triäthylamin ($d = 0,726$). Ferner war diese Rohrleitung mit einem sogenannten offenen Manometer verbunden, welches zugleich als Überdruckventil diente.

Zu Beginn des Versuchs wurde die Apparatur auf einen Druck von ca. 300 Torr evakuiert und dann der Hahn vor der Ölpumpe geschlossen. Danach wurde der Hahn am Tropftrichter vorsichtig ein wenig geöffnet. Dabei tropfte die Säure langsam auf das am Boden des Reaktionsgefäßes befindliche Natriumselenid. Auf diese Weise bildete sich Selenwasserstoff, welcher sich in dem mit flüssiger Luft gekühlten Bombenrohr kondensierte. Nachdem alle Säure verbraucht war, wurde der Hahn am Tropftrichter geschlossen und nach Beendigung der Gasentwicklung die Apparatur auf 2 Torr evakuiert. Dann wurde an einer

Stichflamme das Bombenrohr an seinem oberen Ende abgeschmolzen und verschlossen. Nach dem Erkalten des erhitzten Glasteils wurde das Bombenrohr in einen verschließbaren Stahlmantel gelegt und darin acht Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Als man nach dieser Zeit das Rohr vorsichtig öffnete, befand sich darin ein gelber Festkörper und beim Öffnen entwich noch unverbrauchter Selenwasserstoff. Die Festsubstanz wurde nach dem Auftauen (der Bombeninhalt war beim Öffnen vorsichtshalber eingefroren worden) mit reichlich Alkohol auf eine Saugnutsche übergeführt und dort mit Alkohol und Wasser gründlich ausgewaschen. Dabei verblieb auf dem Filter nach dem Auswaschen ein gelbes Pulver von schwachem, unangenehmem Geruch. Die Ausbeute betrug 1,4 g entsprechend 32 % der Theorie. Die Substanz war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Benzol konnte eine geringe Löslichkeit beobachtet werden. Beim Erhitzen begann das pulverförmige Polymerisat bei 157°C zu sintern, war jedoch erst bei 177°C in Form einer dunklen Masse geschmolzen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit Selenwasserstoff im Bombenrohr in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur entstand in 32-prozentiger Ausbeute nach acht Tagen ein gelbes, pulverförmiges Polymerisat. Es hatte einen Schmelzbereich zwischen 157 und 177°C .

Versuch 16

Zweck: Elementar-Analyse des in Versuch 15 erhaltenen, gelben pulverförmigen Polymerisats.

Durchführung:

CH-Analyse:

Einwaage Substanz:	4,851 mg
Auswaage	: 2,100 mg CO_2
	0,930 mg H_2O

Kohlenstoffgehalt: 11,86 % (Theorie: 12,9 % C)
Wasserstoffgehalt: 2,16 % (" : 2,2 % H)

Selen-Analyse:

Einwaage Substanz: 0,0516 g
Auswaage Selen : 0,0409 g
Selengehalt : 79,26 % (Theorie: 84,9 % Se)

Ergebnis: Das beim Versuch 15 erhaltene gelbe Polymerprodukt enthält bedeutend weniger Selen als es die theoretische Zusammensetzung für Selenoformaldehyd $(\text{CH}_2\text{Se})_x$ erfordert. Der Körper enthält noch Verunreinigungen.

2. Reaktionen von 1,2-Dihalogenäthan mit Natriumselenid

a. Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Natriumselenid in Äthanol

Versuch 17

Zweck: Versuch zur Darstellung eines polymeren Dimethylselenids der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se})_x$.

Durchführung: 6 g Natriummonoselenid wurden - genauso wie in Versuch 2 beschrieben - entsprechend einem Molverhältnis 1 : 1 mit 9,8 g 1,2-Dibromäthan unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht. Dabei wurde das Natriumselenid wiederum zuerst im Stickstoffstrom mit 90 ml Äthanol versetzt und durch Rühren mit dem Magnetrührer darin gelöst. Dann tropfte aus einem Tropftrichter mit mäßiger Geschwindigkeit das Dibromäthan in die etwas erwärmte alkoholische Lösung. Sofort trat heftige Reaktion ein. Die Lösung färbte sich rasch dunkel und es flockte eine grau-schwarze Masse aus. Gleichzeitig

entwickelte sich ein Gas. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5/4 Stunden gut gerührt und dann abgekühlt. Die grau-schwarze, feste, pulverförmige Masse setzte sich nach Beenden des Rührens rasch ab, was auf ein hohes spezifisches Gewicht des Produkts schließen ließ. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde auf einer Saugnutsche filtriert. Das Filtrat enthielt wasserlösliches Bromid. Auf dem Filter lag ein grau-schwarzes Pulver, welches mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 3,7 g. Die grau-schwarze Masse erinnerte in ihrem Aussehen an schwarzes Selen. (Bei der Darstellung der eingesetzten Menge Natriumselenid kamen 3,8 g elementares Selen zur Reaktion). Das Pulver war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Natriumselenid mit 1,2-Dibromäthan entstand unter stürmischer Reaktion und gleichzeitiger Gasentwicklung ein schwarz-grauer Körper, der das Aussehen von schwarzem Selen hat. Dabei bildete sich auch Natriumbromid.

Versuch 18

Zweck: Selen-Bestimmung des in Versuch 17 erhaltenen schwarz-grauen Pulvers.

Durchführung:

Einwaage Substanz:	0,0940 g
Auswaage Selen :	0,0887 g
Selengehalt :	94,36 % (Theorie: 73,7 % Se)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von 1,2-Dibromäthan mit Natriumselenid in Versuch 17 war nicht das erwartete polymere Dimethylselenid $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se})_x$ entstanden, sondern es hatte sich bei gleichzeitiger Abspaltung eines Gases (vermutlich Äthylen) Natriumbromid und elementares Selen gebildet.

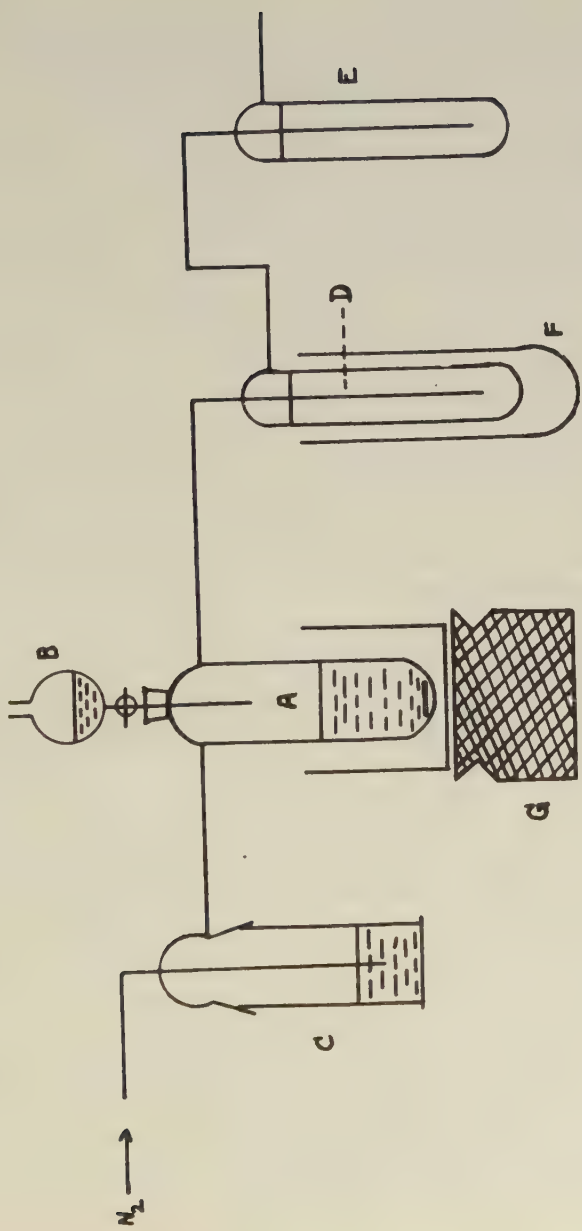


Abb. 4

b. Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Natrium-
monoselenid in Äthanol bei -10° C

Versuch 19

Zweck: Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Natriumselenid in Äthanol bei -10° C zur Vermeidung der Zersetzung eines eventuell entstehenden polymeren Dimethylselenids ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se}$)_x.

Durchführung: Eine Reaktionsfalle A (siehe Abb. 4), welche 6 g Natriummonoselenid unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml Äthanol gelöst enthielt, trug an ihrer Schlifföffnung einen Tropftrichter B, in welchem sich eine Lösung von 4,7 g 1,2 Dichloräthan in 20 ml Äthanol befand. Von der einen Seite her wurde über eine mit konzentrierter Schwefelsäure versehene Waschflasche C ein schwacher Stickstoffstrom in die Falle A geschickt, aus welcher er durch einen zweiten Tubus über eine Auffangfalle D und eine Schutzfalle E entweichen konnte. Die Reaktionsfalle A enthielt auch einen Rührmagneten und wurde mittels einer Eis-Kochsalzmischung auf -10° C gekühlt. Die Auffangfalle D war in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewar-Gefäß F eingetaucht.

Zu Beginn des Versuchs wurde der Magnetrührer G eingeschaltet und der Tropftrichter B soweit geöffnet, daß die darin befindliche Dichloräthanlösung langsam zur äthanolischen Natriumselenidlösung tropfte. Sofort trat auch bei -10° C Reaktion ein, während langsame Gasentwicklung stattfand. Das entweichende Gas konnte in der mit flüssiger Luft gekühlten Auffangfalle D ausgefroren werden. Die Reaktionslösung färbte sich immer dunkler. Sie nahm zuerst rote Farbe an (vermutlich von elementarem Selen herrührend). Nach ca. 3/4 Stunden war alles Dichloräthan zugetropft. Inzwischen hatte die zuerst rote Reaktionslösung rötlich-schwarze Farbe angenommen, während die Gasentwicklung langsam abnahm. Nach etwa 90 Minuten war die

Reaktion beendet. Beim Erwärmen der Lösung auf 0°C nahm, vermutlich infolge der mit zunehmender Temperatur des Alkohols abnehmenden Löslichkeit des Gases, die Gasentwicklung wieder zu. Bei der Filtration der Reaktionslösung auf der vorher zweckmäßig tiefgeköhlten Saugnutsche ging die gesamte dunkelrote Farbe mit dem Alkohol durch das Filter. Das ausgeschiedene Selen war bei der tiefen Temperatur noch derart wenig koaguliert, daß es beim Absaugen auf der Nutsche in das Filtrat gelangte. Das Filtrat enthielt außerdem wasserlösliches Chlorid.

Die mit flüssiger Luft gekühlte Auffangfalle D enthielt einen weißen, bei -180°C festen Körper, der bei ca. -110°C flüssig wurde und kurz darauf zu sieden begann. (Siedepunkt des Äthylens: $-102^{\circ}\text{C}^{29)}$). Die Flüssigkeit wurde rasch mit einer tiefgeköhlten, alkoholhaltigen wässrigen Bromlösung versetzt, wobei intensive Entfärbung eintrat. Diese Entfärbung konnte durch erneute Zugaben von Bromwasser mehrere Male beobachtet werden.

Ergebnis: Auch bei der Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Natriumselenid konnte selbst bei -10°C das gewünschte Polymerisat nicht erhalten werden. Es entstanden neben Abspaltung von Äthylen Natriumchlorid und elementares Selen.

3. Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid

Versuch 20

Zweck: Darstellung eines polymeren Trimethylselenids $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se})_x$ durch Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid in Äthanol.

Durchführung: In der gleichen Versuchsanordnung, wie sie in Versuch 2 beschrieben ist, wurden 6 g Natriummonoselenid unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml Äthanol gelöst und zusammen mit 10,1 g Dibrompropan (entsprechend einem Molverhältnis 1 : 1) unter gutem Rühren am Rückfluß gekocht. Nach 90 Minuten fielen dunkle Feststoffe aus. Nach 3 1/2 Stunden war die Reaktion beendet. Dann wurde die Reaktionsmischung auf der Saugnutsche filtriert. Auf dem Filter befand sich ein Gemisch dunkler, öligter Substanz und Natriumbromid. Das Öl wurde mit Benzol aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Das äthanolische Filtrat war dunkelgelb und wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei verblieb wiederum ein Gemisch von öligter Substanz und Natriumbromid. Nach Aufnehmen dieses Öls mit Benzol wurden die beiden benzolischen Extrakte vereint und erneut mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend destilliert. Nachdem das Benzol im Wasserstrahlvakuum bei 60-70° abgezogen war, wurde die kleine Menge verbliebenen Öls in ein Mikro-Destillierkölbchen übergeführt und im Hochvakuum destilliert. Bei einer Siedetemperatur von 58° C ging ein braunes Öl sehr langsam in die Vorlage. Der Siedepunkt jedoch stieg dauernd an. Nach einer halben Stunde waren ca. 300 mg Öl destilliert. Dann hörte das Destillieren trotz Erhöhung der Bad-Temperatur auf. Nach dem Erkalten erstarrte der im Kölbchen befindliche Rückstand, welcher vor der Destillation noch flüssig war und löste sich in Benzol nur noch zum Teil. Er hatte einen unscharfen Schmelzpunkt bei 62° C. Die Ausbeute betrug 3 g, entsprechend 52 % der Theorie ohne Destillat. Der feste Körper war unlöslich in Äther, Petroläther, Essigester und Äthanol, nur zum Teil löslich in Benzol.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Natriumselenid in Äthanol entstand ein schwerflüchtiges, braungelbes Öl, welches sich auch im Hochvakuum nicht destillieren ließ und unterdessen chemische Veränderung erlitt. Dabei wurden

geringe Mengen eines öligen Destillats erhalten, während der Rückstand nach dem Erkalten erstarrte.

Versuch 21

Zweck: Selen-Analyse des in Versuch 20 erhaltenen, öligen Destillats.

Durchführung:

Einwaage Substanz:	0,1037 g	
Auswaage Selen :	0,0471 g	
Selengehalt :	45,42 %	(Theorie: 65,27 % Se)

Ergebnis: Das bei Versuch 20 in die Vorlage destillierte Öl hat einen bedeutend geringeren Selengehalt, als es die Formel für Trimethylselenid erwarten läßt.

Versuch 22

Zweck: Elementaranalyse der Festsubstanz, welche bei der Destillation des gelben Öls in Versuch 20 als Rückstand verblieben ist.

Durchführung:

CH-Analyse:

Einwaage Substanz:	4,953 mg	
Auswaage :	5,085 mg CO ₂	
	2,030 mg H ₂ O	
Kohlenstoffgehalt:	29,71 %	(Theorie: 29,77 % C)
Wasserstoffgehalt:	4,87 %	(" : 4,96 % H)

Selen-Analyse:

Einwaage Substanz:	0,1157 g	
Auswaage Selen :	0,0724 g	
Selengehalt :	62,58 %	(Theorie: 65,27 % Se)

Ergebnis: Nach den Analysenergebnissen handelt es sich bei dem in Versuch 20 als Destillationsrückstand verbliebenen Festkörper um das erwartete Polymerisat der Zusammensetzung $[(CH_2)_3Se]_x$.

II. Umsetzungen von Methylenchlorid mit Natriumpolyseleniden

1. Darstellung von Natriumdiselenid Na_2Se_2

Versuch 23

Zweck: Darstellung von Natriumdiselenid Na_2Se_2 durch Umsetzung von metallischem Natrium mit elementarem Selen in flüssigem Ammoniak.

Durchführung: In der Versuchsanordnung, wie sie in Abb. 3 gezeigt ist, wurden nach der gleichen Vorschrift wie in Versuch 1 2,2 g Natrium in ca. 170 ml flüssigem Ammoniak gelöst und dazu aus einer Birne 7,6 g elementares Selen (entsprechend einem Atomgewichtsverhältnis von 1 : 1) langsam zugegeben. Die blaue Lösung von Natrium in Ammoniak wurde nach dem Zugeben der Hälfte von Selen farblos und nahm beim weiteren Zugeben von Selen rasch dunkelbraune Farbe an. Nachdem alles Selen zugegeben war, wurde das Ammoniak bei mäßigem Rühren mit dem Fön abgedampft. Da Natriumdiselenid in flüssigem Ammoniak löslich ist, schäumt es beim Abdampfen des Ammoniaks leicht mit diesem über. Es ist deshalb beim Erwärmen mit dem Fön besondere Vorsicht geboten. Nach dem Entfernen des Ammoniaks hinterblieb eine schwarz-braune Masse, welche unter Stickstoffatmosphäre gehalten wurde. Ihr Gewicht betrug 9.8 g.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von metallischem Natrium mit schwarzem Selen in flüssigem Ammoniak im Atomgewichtsverhältnis 1 : 1 entstand ammoniaklösliches und alkohollösliches, dunkelbraunes Natriumdiselenid Na_2Se_2 .

2. Darstellung eines Polymethylen-diselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$

Versuch 24

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumdiselenid in Äthanol zwecks Darstellung eines polymeren Methylen-diselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$.

Durchführung: Nach der in Versuch 2 gegebenen Vorschrift wurden 9,8 g Natriumdiselenid in 90 ml Äthanol in Stickstoffatmosphäre gelöst und mit 4,4 g Methylenchlorid versetzt. Die eingesetzte Menge Methylenchlorid entsprach einem kleinen Überschuß bei einem Molverhältnis von 1 : 1. Die Reaktionsmischung wurde dann unter gutem Rühren mit dem Magnetrührer 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Dabei hellte sich die dunkle Farbe der Lösung immer mehr auf und nach zwei Stunden hatte sich in der fast farblosen alkoholischen Phase ein schöner, rotbrauner Festkörper in Form von größeren, kompakten Stücken abgeschieden. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet. Danach wurde das Reaktionsgut auf der Saugnutsche filtriert. Das äthanolische Filtrat enthielt wasserlösliches Chlorid. Auf dem Filter blieb ausser Kochsalz eine eigentümlich unangenehm riechende, rotbraune, knetbare Substanz zurück. Das Produkt war in allen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Beseitigung der in dem Polymerkörper noch eingeschlossenen Verunreinigungen wurde dieser mehrere Male in heißem Wasser mit dem Glasstab digeriert und geknetet. Dabei wurden durch das Wasser noch erhebliche Mengen an okkludiertem Kochsalz herausge-

löst. Die Ausbeute an Polymerisat betrug 7,5 g entsprechend 92 % der Theorie (berechnet nach der eingesetzten Menge Natriumdiselenid).

Das gummiartige Produkt erweicht beim Erwärmen und läßt sich zu langen, dünnen Fäden auseinanderziehen.

Ergebnis: Die Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumdiselenid in Äthanol führte in glatter Reaktion zu einem hochpolymeren, unlöslichen, gummiartigen Körper von dunkelroter Farbe.

Versuch 25

Zweck: Elementaranalyse des in Versuch 24 erhaltenen gummiähnlichen Polymerisats.

Durchführung:

CH-Analyse:

Einwaage-Substanz:	5,332 mg	
Auswaage	: 1,400 mg CO ₂	
	0,690 mg H ₂ O	
Kohlenstoffgehalt:	7,16 %	(Theorie: 7,0 % C)
Wasserstoffgehalt:	1,45 %	(" : 1,2 % H)

Selen-Analyse:

Einwaage Substanz:	0,0945 g	
Auswaage Selen	: 0,0843 g	
Selengehalt	: 89,21 %	(Theorie: 91,8 % Se)

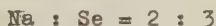
Ergebnis: Die chemische Zusammensetzung des in Versuch 24 erhaltenen gummiähnlichen Polymerisats entspricht der Formel $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$. Es enthält noch Verunreinigungen.

3. Darstellung eines Polymethylentriselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$

Versuch 26

Zweck: Darstellung eines polymeren Methylentriselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$ durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtriselenid Na_2Se_3 in Äthanol.

Durchführung: Nach der gleichen Methode, welche in Versuch 23 beschrieben ist, wurden 2,3 g metallisches Natrium mit 11,4 g schwarzem Selen in flüssigem Ammoniak zu 13,7 g Natriumtriselenid umgesetzt. Die eingesetzten Mengen entsprechen einem Atomgewichtsverhältnis von



Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wurde die Apparatur wiederum mit Stickstoff gefüllt und das schwarz-braune Triselenid nach Vorschrift der Versuche 2 und 24 in 90 ml Äthanol gelöst. Diese dunkelbraune alkoholische Lösung wurde dann mit 4,4 g Methylenchlorid versetzt und zwei Stunden bei gutem Rühren am Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich allmählich ein dunkelroter fester Körper, dessen Aussehen mit dem des roten Phosphors zu vergleichen ist. Das Reaktionsgut wurde auf der Saugnutsche abfiltriert und der Festkörper zuerst mit heißem Äthanol, dann mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Dabei wurde diese Masse, welche in warmem Wasser erweicht, mit einem Glasstab gut durchgeknetet, damit möglichst viel wasserlösliche Substanz eluiert werden konnte. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator 11,2 g. Das sind 92,7 % der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge Natriumtriselenid. Beim Erwärmen wurde der Körper weich und ließ sich ähnlich dem in Versuch 24 erhaltenen Methylendiselenid in der Wärme zu Fäden auseinanderziehen. Jedoch hat das Produkt gegenüber dem Methylendiselenid geringere plastische Eigenschaften. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Ergebnis: Bei der Reaktion zwischen Methylenchlorid und Natriumtriselenid in Äthanol entstand ein hochpolymerer, unlöslicher Körper von dunkelroter Farbe. Sein Äußeres erinnert an roten Phosphor.

Versuch 27

Zweck: Elementaranalyse des in Versuch 26 erhaltenen, hochpolymeren, unlöslichen Reaktionsprodukts.

Durchführung:

CH-Bestimmung:

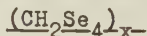
Einwaage Substanz:	5,446 mg	
Auswaage	: 1,030 mg CO ₂	
	0,510 mg H ₂ O	
Kohlenstoffgehalt:	5,16 %	(Theorie: 4,78 % C)
Wasserstoffgehalt:	1,05 %	(" : 0,79 % H)

Selen-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	0,1016 g	
Auswaage Selen	: 0,0948 g	
Selengehalt	: 93,31 %	(Theorie: 94,43 % Se)

Ergebnis: Der in Versuch 26 erhaltene hochpolymere, unlösliche Körper entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$. Das Polymerisat enthält noch Verunreinigungen wie Natriumchlorid, Äthanol etc.

4. Darstellung eines Polymethylen-tetraselenids



Versuch 28

Zweck: Darstellung eines polymeren Methylen-tetraselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$ durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium-tetraselenid in Äthanol.

Durchführung: Nach den Vorschriften der Versuche 2, 24 und 26 wurden 17,5 g Natriumtetraselenid Na_2Se_4 in äthanolischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre mit 4,4 g Äthylenchlorid zur Reaktion gebracht. Das Natriumtetraselenid wurde durch Umsetzung von 2,3 g metallischem Natrium mit 15,2 g schwarzem Selen in flüssigem Ammoniak dargestellt. Das Atomgewichtsverhältnis zwischen den eingesetzten Mengen Natrium und Selen betrug somit

Natrium: Selen = 1 : 2

Das Natriumtetraselenid löste sich leicht in ca. 90 ml Äthanol. Bald nach der Zugabe von Methylchlorid zur äthanolischen Lösung trat unter Rühren und Kochen am Rückfluß Reaktion ein, wobei sich an der Gefäßwand ein rot-brauner Festkörper abschied. Nach etwa zwei Stunden war die Reaktion beendet und das dunkelrote, körnige Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten auf der Saugnutsche filtriert. Der Feststoff auf dem Filter wurde dann gründlich mit heißem Alkohol und anschließend mit heißem Wasser gewaschen, wobei die Masse wiederum mit dem Glasstab in Wasser geknetet wurde. Auf diese Weise konnten noch erhebliche Mengen an Chlorid und anderen Verunreinigungen dem polymeren Reaktionsprodukt entzogen werden. Die Ausbeute betrug 14,5 g; das sind 90 % der Theorie.

Das Reaktionsprodukt hatte das gleiche Aussehen wie das in Versuch 26 erhaltene polymere Methylen-triselenid. Es zeigt auch genauso beim Erwärmen zunehmende Dehnbarkeit, welche es beim Abkühlen wieder verlor. Das Produkt war in allen Lösungsmitteln unlöslich. In Schwefelkohlenstoff lösten sich nur Spuren dieser Substanz.

Ergebnis: Die Umsetzung von Methylchlorid mit Natriumtetraselenid in Äthanol ergab ein dunkelrotes, unlösliches Polymerisat von körniger und zäher Beschaffenheit.

Versuch 29

Zweck: Elementaranalyse des in Versuch 8 erhaltenen, unlöslichen Polymerisats.

Durchführung:

CH-Analyse:

Einwaage Substanz:	4,936 mg	
Auswaage	: 0,770 mg CO_2	
	0,350 mg H_2O	
Kohlenstoffgehalt:	4,26 %	(Theorie: 3,80 % C)
Wasserstoffgehalt:	0,79 %	(" : 0,63 % H)

Selen-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	0,1119 g	
Auswaage Selen	: 0,1057 g	
Selengehalt	: 94,46 %	(Theorie: 95,57 % Se)

Ergebnis: Das in Versuch 28 durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtetraselenid erhaltene Polymerisat ist das gesuchte Polymethylentetraselenid der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$. Es enthält noch Verunreinigungen.

Versuch 30

Zweck: Reinigung des in Versuch 28 erhaltenen polymeren Methylentetraselenids $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$ durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff mit anschließender Analyse.

Durchführung: Die Hülse eines kleinen Soxhlet-Apparats wurde mit 1,700 g des in Versuch 28 erhaltenen Polymethylentetraselenids versehen. Der Kolben des Apparats wurde mit 250 ml Schwefelkohlenstoff gefüllt, der vorher zur Reinigung destilliert worden war. Die Beheizung erfolgte auf einem Dampfbad. Auf diese Weise wurde das Polymerisat 12 Stunden extrahiert. Es lösten sich dabei jeweils nur sehr geringe Mengen

des Produkts, was an der schwachen Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs zu erkennen war. Es konnte im Laufe der Extraktionszeit nicht festgestellt werden, ob die an sich geringe Löslichkeit noch weiter schwand. Die Gelbfärbung der nach je weiliger Füllung der Extraktionshülse ablaufenden Schwefelkohlenstoffmengen war zu Beginn und am Ende der Extraktionszeit gleich intensiv. Nach 12 Stunden wurde die Schwefelkohlenstofflösung im Vakuum auf dem Dampfbad völlig eingedampft. Dabei blieben 250 mg einer rot-braunen Substanz von schmieriger, zäher Konsistenz zurück. Die in der Extraktionshülse ungelöst verbliebene Ursubstanz, welche zuerst 1,700 g wog, hatte nurmehr ein Gewicht von 1,4500 g. Die Gewichts Differenz entsprach 250 mg, welche in Lösung gegangen waren und dort restlos wiedergefunden wurden.

Die ungelöste Substanz war gegenüber ihrer Beschaffenheit vor der Extraktion härter und spröder geworden. Ihre Elementaranalyse brachte folgende Werte:

Extraktionsrückstand

CH-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	5,068 mg	
Auswaage	: 0,680 mg CO ₂	
	0,310 mg H ₂ O	
Kohlenstoffgehalt:	3,66 %	(Theorie: 3,80 %) (4,26%)
Wasserstoffgehalt:	0,68 %	(" : 0,63 %) (0,79%)

Selen-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	0,1270 g	
Auswaage Selen	: 0,1210 g	
Selengehalt	: 95,28 %	(Theorie: 95,57 %) (94,46%)

Die in Klammern beigefügten Zahlen geben die Prozentgehalte der entsprechenden Elemente vor der Extraktion an.

Extrakt

Selen-Bestimmung:

Einwaage Substanz: 0,0731 g
Auswaage Selen : 0,0656 g
Selengehalt : 89,74 % (Theorie: 95,57 % Se)

Ergebnis: Das in Versuch 28 erhaltene Polymethylentetraselenid $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$ konnte durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff noch weiter gereinigt werden, wie aus den Analysendaten hervorgeht.

III. Reaktion von Chloroform mit Natriumselenid

Darstellung eines Polymeren der Zusammensetzung $[(\text{CH})_2\text{Se}_3]_x$

Versuch 31

Zweck: Umsetzung von Chloroform mit Natriummonoselenid in Äthanol zur Darstellung einer polymeren Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{CH})_2\text{Se}_3]_x$.

Durchführung: 6 g Natriummonoselenid wurden nach Versuch 1 durch Umsetzung von metallischem Natrium mit Selen in flüssigem Ammoniak dargestellt und unter Stickstoffatmosphäre gebracht. Nach Versuch 2 wurde dieses Natriumselenid in ca. 30 ml Äthanol gelöst bzw. aufgeschlämmt. Unter Rühren und Rückflußkochen wurden dann dazu aus einem Tropftrichter eine Lösung von 4 g Chloroform in 60 ml Äthanol zugetropft. Sobald das Äthanol durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu sieden begann, löste sich das Natriumselenid völlig auf, während sich das Reaktionsmedium allmählich dunkelbraun färbte. Nach zwei Stunden wurde die erkaltete Reaktionslösung durch eine Glasfritte gesaugt. Auf dem Filter blieb nur Kochsalz zurück.

Das dunkelbraune, alkoholische Filtrat wurde anschließend durch Destillation auf dem Ölbad fraktioniert. Während der Alkohol unter Normaldruck in die Vorlage destillierte, entstand im Destillierkolben (Ölbadtemperatur ca. 150°C) eine grau-schwarze, unangenehm riechende, pulverige Substanz, welche nach erneuter Filtration (die Destillation war nämlich unterbrochen worden) nun vom übrigen Lösungsmittel getrennt werden konnte. Nach gründlichem Auswaschen mit heißem Äthanol und heißem Wasser wurde das Produkt im Vakuumexsiccator einige Tage getrocknet. Das Reaktionsprodukt konnte infolge seiner Unlöslichkeit in keinem Lösungsmittel (auch nicht Alkohol) umkristallisiert werden. Es hatte schwachen Geruch nach Selenwasserstoff und war fast schwarz. Die Substanz begann bei 172°C zu sintern. Bei 183°C lag eine schwarze, zähe Schmelze vor. Die Ausbeute betrug 2,2 g entsprechend 52 % der Theorie.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chloroform mit Natriumsele-
nid in Äthanol entstanden unter Chlorid-Abspaltung zunächst
alkohol-lösliche Reaktionsprodukte, welche jedoch beim De-
stillieren des Alkohols im Ölbad zu unlöslichen Polymer-
stoffen zusammentraten.

Versuch 32

Zweck: Elementaranalyse des in Versuch 31 erhaltenen, schwar-
zen Polymerprodukts.

Durchführung:

CH-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	6,058 mg	
Auswaage	:	1,165 mg CO_2
		0,540 mg H_2O
Kohlenstoffgehalt:	5,29 %	(Theorie: 9,1 % C)
Wasserstoffgehalt:	1,00 %	(" : 0,8 % H)

Selen_Bestimmung:

Einwaage Substanz: 0,1469 g
Auswaage Selen : 0,1363 g
Selengehalt : 92,7 % (Theorie: 90,1 % Se)

Ergebnis: Das in Versuch 31 erhaltene, schwarze Polymerisat liefert bei der Untersuchung Analysenwerte, die von den theoretischen Prozentgehalten für die gesuchte Verbindung $(\text{CH})_2\text{Se}_3$ teils erheblich abweichen.

IV. Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumtellurid

1. Darstellung von Natriumtellurid



Versuch 33

Zweck: Umsetzung von Natrium mit Tellur in flüssigem Ammoniak zur Darstellung von definiertem Natriumtellurid Na_2Te .

Durchführung: In der gleichen Apparatur, wie sie in Versuch 1 beschrieben ist, wurden 2,3 g Natrium in flüssigem Ammoniak gelöst und dazu aus einer Birne 6,5 g elementares Tellur langsam zugegeben. Gegen Ende der Zugabe des Tellurs muss die Tellurdosierung besonders langsam erfolgen, da sonst der Äquivalenzpunkt, das heißt, der Punkt, an dem sich alles Natrium umgesetzt hat, leicht übersehen werden kann. Denn die Reaktion verläuft in der Nähe dieses Punktes langsamer. Durch eine kleine Überdosierung von Tellur nimmt das Reaktionsmedium fast die gleiche hellblaue Farbe an wie kurz vor dem Äquivalenzpunkt. Natriumtellurid ist fast weiss und löst sich in flüssigem Ammoniak ebenso wie Natriumselenid nicht. Sobald das ammoniakalische Medium ziemlich farblos erscheint, ist die gewünschte

Reaktion beendet. Das Ammoniak wurde mit dem Fön abdestilliert und das Tellurid unter Stickstoffatmosphäre gesetzt.

Ergebnis: Durch Umsetzung von 2,3 g Natrium mit 6,5 g Tellur in flüssigem Ammoniak entstanden 8,8 g Natriumtellurid von fast weißer Farbe.

2. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtellurid



Versuch 34

Zweck: Darstellung eines polymeren Methylentellurids $(\text{CH}_2\text{Te})_x$ durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumtellurid in Äthanol.

Durchführung: Die Reaktion wurde nach der gleichen Vorschrift, wie sie in Versuch 2 beschrieben ist, durchgeführt. Entsprechend wurden 8,8 g Natriumtellurid unter Stickstoffatmosphäre in 90 ml Äthanol gelöst und mit 4,4 g Methylenchlorid versetzt, was einem Molverhältnis von 1 : 1 entspricht. Das Natriumtellurid löste sich in Äthanol mit violetter Farbe. Dann wurde das Reaktionsmedium gut gerührt und am Rückfluß gekocht. Schon gleich zu Beginn färbte sich die Lösung braun und schließlich immer dunkler. Nach einer halben Stunde schien die Reaktion beendet. Das Reaktionsgefäß wurde wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Auf dem Filter verblieb ein Gemisch von schwarzem Pulver und Natriumchlorid; letzteres konnte mit heißem Wasser leicht herausgewaschen werden. Das äthanolische Filtrat war gelb und hatte einen sehr unangenehmen, penetranten Geruch. Bei der Destillation der alkoholischen Lösung im Vakuum ging das Lösungsmittel mit gleicher gelber Farbe in die Vorlage und das Destillat hatte denselben penetranten Geruch. Durch Destillation konnte also keine Fraktionierung

vorgenommen werden. Die alkoholische Lösung wurde daraufhin mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich ein rot-braunes, unangenehm penetrant riechendes Öl in Form kleiner Tröpfchen ausschied. Dieses Öl wurde dann mit ca. 50 ml Äther aufgenommen und die rote ätherische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Nach der Trocknung der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wurde diese nochmals filtriert und anschließend der Äther im Vakuum auf dem Dampfbad abgezogen. Auf diese Weise blieb im Kolben eine dunkelrote, ölige Substanz zurück. Die Ausbeute war jedoch sehr gering; sie betrug 20 mg. Das Öl verliert bei Behandlung mit 3-prozentigem Wasserstoffperoxyd seine Farbe und seinen penetranten Geruch.

Das erwähnte, braune, äthanolische Filtrat schied beim Stehen und besonders bei der Destillation einen rein-weißen, festen Körper aus, der sich in Wasser sehr leicht auflöste. Aus der wässrigen Lösung dieses Produkts konnte mit Schwefeldioxyd nach Ansäuern schwarzes Tellur ausgefällt werden. Daraus muss geschlossen werden, daß Tellur in dieser Verbindung mit positiver Oxydationszahl vorliegt. Die weiße Substanz enthielt nur Spuren Chlorid. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium-tellurid in Äthanol entstanden in einer nicht weiter untersuchten Reaktion nur ca. 20 mg Öl von roter Farbe. Daneben bildete sich ein wasserlöslicher, weißer, tellurhaltiger Festkörper.

Versuch 35

Zweck: Tellur-Analyse der roten öligen Substanz, welche in Versuch 34 durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium-tellurid entstanden war.

Durchführung: Die zu untersuchende Substanz wurde in der Bombe nach B. WURTZSCHMITT durch Oxydation mittels Natriumperoxyd aufgeschlossen. Das Aufschlußgut wurde dann mit ca. 100 ml Wasser aufgenommen und darin das Peroxyd verkocht. Anschließend wurde die alkalische Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Dazu wurden 40 ml einer gesättigten SO_2 -Lösung und 10 ml einer 15-prozentigen Hydrazinhydrochlorid-Lösung gegeben. Das Tellur wurde so fast augenblicklich ausgefällt. Bei weiterem Kochen koagulierte die Fällung soweit, daß sie leicht durch eine G_4 -Fritte filtriert werden konnte (ca. 5 Minuten). Das Tellur wurde zuerst mit heißem Wasser, dann mit 15 ml Äthanol gewaschen und bei 105°C im Trockenschrank getrocknet.

Einwaage Substanz: 0,0156 g

Auswaage Tellur : 0.0135 g

Tellurgehalt : 86,54 % (Theorie: 90,11 % Te)

Ergebnis: Der ermittelte Prozentgehalt an Tellur in dem bei Versuch 34 erhaltenen roten Öl läßt vermuten, daß es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{Te})_x$ handelt.

V. Reaktionen von alkylierten bzw. arylierten Mono- und Dihalogeniden des Siliziums, Germaniums und Zinns mit Natriumselenid

1. Reaktion von methylierten Chlorsilanen mit Natriumselenid bzw. Natriumdiselenid

a. Darstellung von Hexamethyldisilselan $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Se-Si}(\text{CH}_3)_3$

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natriumselenid in Benzol zur Darstellung eines Hexamethyldisilselans $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Se-Si}(\text{CH}_3)_3$.

Durchführung: 6 g Natriumselenid (wie in Versuch 1 gewonnen) wurden unter Stickstoffatmosphäre mit dem Magnetrührer zu einem sehr feinen Pulver zermahlen. Dabei kam die in Versuch 2 beschriebene Versuchsmethode zur Anwendung. Das Natriumselenid-Pulver wurde dann im Stickstoffgegenstrom mit 30 ml absolutem Benzol versetzt und darin durch Rühren aufgeschlämmt. Zu dieser Aufschlämmung wurden dann 10,4 g Trimethylchlorsilan, welche in 70 ml absolutem Benzol gelöst waren, aus einem Tropftrichter langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. (Molverhältnis: Trimethylchlorsilan : Natriumselenid = 2 : 1). Das Trimethylchlorsilan war vor seinem Gebrauch zur Reinigung destilliert worden; sein Siedepunkt liegt bei $57,3^{\circ}\text{C}$. Während des Zutropfens kam die benzolische Aufschlämmung durch Erwärmen auf dem Wasserbad zum Kochen am Rückfluß. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich das Benzol gelb gefärbt und die Reaktion war beendet. Daraufhin wurde das Reaktionsgefäß abgekühlt und in der Folge unter Luftaustausch durch eine Glasfritte filtriert. Das auf der Fritte zurückgebliebene Natriumchlorid wurde mit absolutem Benzol gründlich ausgewaschen und die Filtrate miteinander vereinigt. Dann wurde das gelbe, benzolische Filtrat der Destillation unterworfen, wobei unter Normaldruck zunächst nicht umgesetztes Trimethylchlorsilan, dann das Benzol in die Vorlage ging. Nachdem das Benzol abdestilliert war, befand sich eine gelbe, leicht bewegliche, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit im Destillierkolben, welche im Ölpumpenvakuum (2 Torr) bei 31°C mit konstantem Siedepunkt farblos in die Vorlage destillierte. Die Ausbeute betrug 9 g; das sind 83 % der Theorie. Die nach der Destillation farblose Flüssigkeit färbte sich im geschlossenen Kölbchen nach einigen Tagen schwach gelb. Sie hydrolysierte an der Luft rasch unter Bildung von Selenwasserstoff, wobei Oxydation unter Abscheidung von rotem Selen stattfand.

Ergebnis: Bei der heterogenen Reaktion von Trimethylchlor-silan mit Natriumselenid in Benzol entstand eine im reinen Zustand farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von üblem Geruch. Sie ist hydrolyse- und oxydationsempfindlich und hat einen Siedepunkt von 31°C bei 2 Torr.

Versuch 37

Zweck: Selenanalyse und Molekulargewichtsbestimmung der in Versuch 36 durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natriumselenid erhaltenen Flüssigkeit.

Durchführung: Zum Abwiegen einer genau bekannten Menge der hydrolyseempfindlichen Substanz wurde eine sogenannte Kirsche von bekanntem Gewicht in der fächelnden Flamme leicht erwärmt und das Kapillarende der Kirsche in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Bei Abkühlung der Kirsche wurde die Flüssigkeit durch die Kapillare eingesaugt. In der Folge wurde die Kapillare an ihrem Ende mit der Stichflamme zugeschmolzen und die Kirsche erneut gewogen. Dann wurde die Kirsche in einer verschlossenen 500-er Jenaer Schliff-Flasche zusammen mit einer konzentrierten, wässrigen Natriumperoxydlösung (etwa 70 ml) durch kräftiges Schütteln zertrümmert und die durch Selenausscheidung gerötete Lösung durch eine Glasfritte filtriert. Dabei ging das Selen mit der Lösung fast ganz durch die Fritte. Restevon Selen in Flasche und Fritte konnten mit wenigen Tropfen rauchender Salpetersäure aufgelöst und mit Wasser quantitativ durch die Fritte in das Filtrat übergeführt werden. Das die gesamte Selenmenge enthaltende Filtrat wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und wie üblich weiter verarbeitet.

Einwaage Substanz:	0,3973 g	
Auswaage Selen	: 0,1256 g	
Selengehalt	: 31,61 %	(Theorie: 35,11 % Se)

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN in Benzol:

Einwaage Substanz: 0,3816 g

Einwaage Benzol : 21,97 g

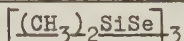
Gefrierpunktserniedrigung des Benzols: $\Delta T = 0,375^{\circ} \text{C}$

Molekulargewicht : 236,2

Theoretisches Molekulargewicht für $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Se-Si}(\text{CH}_3)_3$: 225 .

Ergebnis: Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die Selenanalysen im allgemeinen Schwierigkeiten machen, handelt es sich bei der in Versuch 36 erhaltenen Flüssigkeit auf Grund der ermittelten Werte für Selengehalt und Molekulargewicht um das gesuchte Hexamethyldisilselan $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Se-Si}(\text{CH}_3)_3$.

b. Darstellung von cyclischem Hexamethyltrisilselan



Versuch 38

Zweck: Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumselenid in Benzol zur Darstellung eines Polymerisats der Zusammensetzung $\left[(\text{CH}_3)_2\text{SiSe} \right]_x$.

Durchführung: 6 g Natriumselenid wurden wie in Versuch 36 unter Stickstoffatmosphäre mit dem Magnetührer zu einem feinen Pulver zermahlen und in der Folge bei Berücksichtigung der in Versuch 2 geschilderten Verhaltensmaßregeln in 30 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt. Dann wurden unter Rühren und Rückflußkochen 6,1 g Dimethyldichlorsilan (Kp. 70°C), welche in 50 ml absolutem Benzol gelöst waren, aus einem Tropftrichter langsam zugetropft. Der Rückflußkühler war am oberen Ende mit einem Chlorkalziumrohr abgeschlossen. Im Laufe von zwei Stunden färbten sich die im Benzol aufgeschlämmten Feststoffe allmählich rot und im Rückflußkühler erschienen weiße, zerfließliche Kristalle, welche sich später schwach rosa färbten. Am Ende gelangte die erkaltete Lösung unter Luftaus-

schluß zur Filtration. Der Rückstand wurde mit frischem absolutem Benzol nachgewaschen. Der auf dem Filter liegende Rückstand bestand aus Natriumchlorid. Die vereinigten Filtrate gelangten zum Zweck der Fraktionierung zur Destillation.

Die benzolische Lösung wurde zunächst auf dem Dampfbad in einer Destillierapparatur eingeengt und der Rest über eine Mikrodestillierbrücke im Ölpumpenvakuum bei 2 Torr destilliert. Nachdem alles Benzol übergegangen war, destillierte das gesamte noch zurückgebliebene Öl von gelber Farbe zwischen 94 und 104° C in die Vorlage. Gleichzeitig sublimierten weiße, zerfließliche, lange Kristalle an die kälteren Wandungen der Destillierbrücke. Die Ausbeute an gelbem Destillat in der Vorlage betrug 3,5 g. Das sind 54 % der Theorie. Das kristalline Sublimat war von gelbem Öl benetzt. Versuche, die Kristalle im Stickstoffkasten mit dem Spatel zu erfassen und durch Aufpressen auf Filterpapier zu trocknen, waren ohne Erfolg. Die Kristalle verflüssigten sich in der Masse, in der das Öl vom Papier aufgesogen wurde. Wiederholte Destillierungsversuche am Destillat selber führten immer wieder zu Öl und Kristallen. Letztere waren ständig im Zerfließen begriffen.

Gelbes Öl und Kristalle sind an der Luft sehr unbeständig. Sie erleiden rasch Hydrolyse, wobei Selenwasserstoff entsteht. Gleichzeitig scheidet sich durch Oxydation rotes Selen ab. Selbst in einem verschlossenen Schliffkölbchen trat über Nacht Zersetzung des gelben Öls ein. Es war vermutlich durch Selenabscheidung schwarz geworden. Für weitere Untersuchungen mußte es daher nochmals destilliert werden. Interessant war die Beobachtung, daß sich das schwarze Öl beim Erhitzen aufhellte und vermutlich infolge Wiederauflösens des ausgeschiedenen Selen die ursprünglich gelbe Farbe wieder annahm.

Öl und Kristalle haben einen sehr unangenehmen Geruch, der in Verdünnung an faulen Kohl erinnert. Das Öl läßt sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren, wenn man es im Vakuum in ein Glasrohr einschmilzt.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumselenid in Benzol entstand ein unbeständiges, gelbes, übelriechendes Öl, welches zwischen 94 und 104° C bei 2 Torr siedet, wobei nebenher Kristalle sublimieren. Die Kristalle konnten nicht isoliert werden.

Versuch 39

Zweck: Selenanalyse und Molekulargewichtsbestimmung an dem in Versuch 38 erhaltenen gelben Öl.

Durchführung: Zur Dosierung des hydrolyse- und oxydationsempfindlichen, gelben Öls wurden sogenannte Kirschen - wie in Versuch 37 - verwendet. Die Analysen ergaben meist etwas zu niedrige Selenwerte, was vermutlich unter anderem auf die erhebliche Zersetzlichkeit des Produkts zurückzuführen ist.

Einwaage Substanz: 0,2181 g

Auswaage Selen : 0,1167 g

Selengehalt : 53,05 % (Theorie: 57,66 % Se)

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach BECKMANN

Einwaage Substanz: 0,2312 g

Einwaage Benzol : 21,97 g

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T = 0,123^\circ \text{C}$

Molekulargewicht : 436,4

Das theoretische Molekulargewicht für ein Trimeres der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSe}]_3$: 411.

Ergebnis: Bei dem in Versuch 38 erhaltenen gelben Öl handelt es sich nach der Analyse um ein Hexamethyltrisilselan der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSe}]_3$.

e. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumdiselenid

Versuch 40

Zweck: Versuch zur Darstellung einer polymeren Siliziumdiselenidverbindung mit der Atomgruppierung -Si-Se-Se-Si- durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumdiselenid.

Durchführung: Nach der in Versuch 23 gegebenen Vorschrift wurden 10,1 g Natriumdiselenid dargestellt und durch Rühren mit dem Rührmagneten zu einem feinen Pulver zermahlen. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Pulver in der in Versuch 2 beschriebenen Weise mit 30 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt. Unter Rühren und Kochen am Rückfluß wurde zu dieser Aufschlämmung aus einem Tropftrichter eine Lösung von 6,3 g Dimethyldichlorsilan in 70 ml absolutem Benzol langsam zugetropft. Nach einiger Zeit drang aus dem mit einem Chlorkalziumrohr abgeschlossenen Rückflußkühler der gleiche üble Geruch, den das in Versuch 38 erhaltene gelbe Öl besass. Nach 4 Stunden Kochen am Rückfluß wurde abgebrochen und das Reaktionsgefäß erkalten lassen. Darauf folgte Filtration der schwarz-braunen Aufschlämmung durch eine Glasfritte unter Ausschluß der Luft. Das benzolische Filtrat war nur sehr schwach gelb gefärbt. Das auf dem Filter zurückgebliebene schwarz-braune Pulver erwies sich als nicht umgesetztes Natriumdiselenid. Nach der Destillation der benzolischen Lösung verblieben nur einige Tropfen gelben Öls, welche in der Mikrodestillierbrücke destilliert wurden. Es ging zwischen 90 und 110° C bei 2 Torr über.

Die Ausbeute betrug ca. 800 mg. Die Substanz hatte den gleichen Geruch wie das in Versuch 38 erhaltene Hexamethyltrisilselan.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Natriumdiselenid in Benzol trat nur zu einem geringen Teil Reaktion ein, wobei nur wenig übel riechendes, gelbes Öl entstand. Der größte Teil des eingesetzten Natriumdiselenids lag nach 4 Stunden noch unverändert vor.

Versuch 41

Zweck: Selenanalyse des in Versuch 40 erhaltenen gelben Destillats.

Durchführung:

Einwaage Substanz: 0,0723 g

Auswaage Selen : 0,0268 g

Selengehalt : 37,07 %

Theorie für: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2]_x$: 73,1 % Se
" : $[\text{Se}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_x$: 57,66 % Se.

Ergebnis: Das in Versuch 40 erhaltene gelbe Destillat scheint nach der Analyse kein einheitliches Produkt zu sein. Sein Selengehalt liegt gegenüber dem der Theorie wesentlich tiefer.

2. Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid

a. Isolierung eines trimeren, cyclischen Dimethylgermaniumselenids $[\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_3$

Versuch 42

Zweck: Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid in Benzol zur Darstellung eines polymeren Dimethylgermaniumselenids $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}_x$.

Durchführung: 6 g Natriummonoselenid - nach Versuch 1 dargestellt - wurden unter Stickstoffatmosphäre mit dem Rührmagneten fein zermahlen und nach der Vorschrift des Versuchs 2 mit 30 ml absolutem Benzol aufgeschlämmt. Unter Rühren tropfte in der Folge eine Lösung von 6,6 g Dimethyldichlorgerman (Kp. 118°C) in 50 ml absolutem Benzol aus einem Tropftrichter langsam zu dieser Aufschlämmung. Die eingesetzten Mengen Selenid und Germaniumverbindung entsprechen einem Molverhältnis von 1 : 1. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat Reaktion ein, während sich die Reaktionslösung merklich erwärmte und

die aufgeschlammten Feststoffe braun-rote Farbe annahmen. Nach einer halben Stunde wurde das Reaktionsgut weitere 30 Minuten am Rückfluß gekocht und dann erkalten lassen. Die benzolische Lösung ließ sich mittels einer Glasfritte durch Filtration unter Luftausschluß von ausgeschiedenem Natriumchlorid trennen. Letzteres war vermutlich durch Selenabscheidung rosa gefärbt. Das benzolische Filtrat war von intensiv gelber Farbe. Nach der Destillation des Benzols blieb ein gelbes, unangenehm riechendes Öl als Rückstand übrig. Dieses Öl destillierte im Vakuum bei 2 Torr zwischen 90 und 120° C als schöne, viskose, gelbe, durchscheinende Flüssigkeit in die Vorlage. Die Siedetemperatur war nicht konstant, sondern stieg weiter an. Durch Destillation konnte keine normale Fraktionierung durchgeführt werden. Daher wurde die Destillation unterbrochen, nachdem die Siedetemperatur 120° C erreicht hatte. Beim Stehen des zähflüssigen, gelben Destillats über Nacht kristallisierte das Öl teilweise aus, wobei sich prächtige, rautenförmige, durchsichtige Kristalle bildeten. Diese Kristalle wurden mit dem Spatel aus dem Öl herausgenommen und das anhaftende Öl auf Filterpapier abgepreßt. So konnte das Produkt farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt betrug 53° C. Der kristalline Körper hat schwachen Geruch nach Selenwasserstoff und ist an der Luft beständig.

Der bei der Destillation als Rückstand verbliebene Teil erstarrte beim Erkalten und war von wachsähnlicher Konsistenz.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid in Benzol entstand ein zähflüssiges, gelbes Öl, das keinen konstanten Siedepunkt hatte. Nach der Destillation kristallisierte aus dem Destillat ein Körper von definiertem Schmelzpunkt. Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse.

Versuch 43

Zweck: Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung der in Versuch 42 erhaltenen rautenförmigen Kristalle vom Schmelzpunkt 53°C .

Durchführung:

CH-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	5,107 mg	
Auswaage	: 2,590 mg CO_2	
	1,450 mg H_2O	
Kohlenstoffgehalt:	13,84 %	(Theorie: 13,2 % C)
Wasserstoffgehalt:	3,18 %	(" : 3,1 % H)

Selen-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	0,0608 g	
Auswaage Selen	: 0,0245 g	
Selengehalt	: 40,36 %	(Theorie: 43,6 % Se)

Germanium-Bestimmung 64)

Die zu analysierende Substanz wurde nach B. WURTZSCHMITT in der Bombe mit Natriumperoxyd aufgeschlossen und das Aufschlußgut in ca. 150 ml Wasser gelöst. Nach dem Verkochen des Peroxyds wurde mit konzentrierter Schwefelsäure soweit angesäuert, daß eine $6n\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung entstand. Aus dieser sauren Lösung fiel das Germanium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Form eines gelblich-weißen Niederschlags aus. Das Einleitungsrohr wurde mit wenig Ammoniaklösung abgewaschen. Die Fällung blieb dann 48 Stunden in einer dicht verschlossenen Flasche stehen. Nach Filtration durch eine G4-Fritte wurde der Niederschlag mit H_2S -gesättigter 6-normaler Schwefelsäure gewaschen. Danach wurde die Fällung mit halbkonzentrierter Ammoniaklösung wieder in Lösung gebracht und quantitativ in eine gewogene

Platinschale übergeführt. Nach anschließendem Eindampfen der Lösung auf dem Dampfbad wurde in der Kälte mit 3-prozentigem Wasserstoffperoxyd oxydiert und erneut auf dem Dampfbad zur Trockene eingedampft. Nach dem Anfeuchten des gesamten Rückstands mit konzentrierter Schwefelsäure wurde die Platinschale erhitzt bis keine Schwefelsäure und kein Ammoniumsulfat mehr vorhanden waren. Der glasige Rückstand (GeO_2) wurde bei 950°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Einwaage Substanz: 0,1408 g
Auswaage GeO_2 : 0,0810 g
Germaniumgehalt : 39,93 % (Theorie: 40,1 % Ge)

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach BECKMANN:

Einwaage Substanz: 0,4364 g
Einwaage Benzol : 21,97 g
Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T = 0,202^\circ \text{C}$
Molekulargewicht : 501,5

Das theoretische Molekulargewicht für ein trimeres Dimethylgermaniumselenid der Zusammensetzung $[\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_3$: 544,8.

Ergebnis: Die in Versuch 42 durch Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid in Benzol erhaltenen Kristalle (Fp. 53°C) stellen die trimere Form des gesuchten Dimethylgermaniumselenids dar.

b. Bildung eines polymeren Dimethylgermaniumselenids

Versuch 44

Zweck: Elementaranalyse der gelben wachsähnlichen Masse, welche in Versuch 42 bei der Destillation des gelben Rohöls als Rückstand übriggeblieben war.

Durchführung:

CH-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	4,976 mg	
Auswaage	: 1,965 mg CO ₂	
	0,880 mg H ₂ O	
Kohlenstoffgehalt:	10,78 %	(Theorie: 13,2 % C)
Wasserstoffgehalt:	1,98 %	(Theorie: 3,1 % H)

Selen-Bestimmung:

Einwaage-Substanz:	0,1076 g	
Auswaage Selen	: 0,0503 g	
Selengehalt	: 46,75 %	(Theorie: 43,6 % Se)

Germanium-Bestimmung:

Die Analyse wurde nach der in Versuch 43 bei der Germaniumbestimmung beschriebenen Methode durchgeführt.

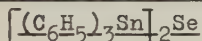
Einwaage Substanz:	0,1125 g	
Auswaage GeO ₂	: 0,0537 g	
Germaniumgehalt	: 33,13 %	(Theorie: 40,1 % Ge)

Der wachsähnliche Destillationsrückstand begann bei 60° C zu sintern und bildete bei 150° C eine trübe Schmelze. Das Produkt war nur zum Teil in Benzol löslich.

Ergebnis: Bei dem gelben, wachsähnlichen Destillationsrückstand, der aus Versuch 42 bekannt ist, handelt es sich um ein germano-organisches selenhaltiges Polymerisat. Es enthält vermutlich noch Verunreinigungen und entspricht nach den Analysenergebnissen nicht ganz der Formel $[\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_x$.

3. Reaktionen von Triphenylchlorzinn bzw. Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid

a. Darstellung eines Bis-Triphenylzinnselenids



Versuch 45

Zweck: Umsetzung von Triphenylzinnschlorid $(C_6H_5)_3SnCl$ mit Natriumselenid in Benzol zur Darstellung eines Bis-Triphenylzinnselenids.

Durchführung: Zur Anwendung kam dieselbe Versuchsanordnung, welche in Versuch 2 beschrieben ist. Dieser Beschreibung entsprechend wurden zunächst 6,2 g Natriumselenid (nach Versuch 1 dargestellt) unter Stickstoffatmosphäre mit dem Rührmagneten fein pulverisiert und dann 40 ml absolutes Benzol zugegeben. Zu dieser benzolischen Aufschlämmung tropfte dann eine Lösung von 38,1 g Triphenylchlorzinn (Fp. $106^{\circ}C$) in 80 ml absolutem Benzol aus einem Tropftrichter, wobei gut gerührt und im Wasserbad am Rückfluß gekocht werden mußte. Die Mengen der eingesetzten Reaktionspartner entsprachen einem Molverhältnis von

Triphenylchlorzinn : Natriumselenid = 2 : 1 .

Nach 45 Minuten war die ganze Triphenylchlorzinns-Lösung zugegetropft. Unterdessen nahm das benzolische Medium gelbe Farbe an. Nach dem Erkalten wurde durch eine Glasfritte filtriert und das auf dem Filter verbliebene Natriumchlorid mit frischem Benzol gut ausgewaschen. Dann gelangten die vereinigten Filtrate in einer Destillierapparatur auf dem Dampfbad im Wasserstrahlvakuum zum Eindampfen. Als Rest lag im Destillierkolben ein schwach rosa gefärbter, fester Körper, welcher sich in Benzol gut, in Äthanol aber schlecht löste. Beim Umkristallisieren in Äthanol schied sich ein weißer, kristalliner Körper ab. Sein Schmelzpunkt lag bei $148,5^{\circ}C$. Die Ausbeute betrug 35 g, entsprechend 90 % der Theorie.

Die Kristalle sind an der Luft äußerst beständig. In Wasser verändern sie sich nicht und sind völlig geruchlos.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriumselenid in Benzol entstand mit 90 prozentiger Ausbeute ein kristalliner, weißer Körper, mit dem Schmelzpunkt von $148,5^{\circ}$ C. Das Produkt ist an der Luft beständig.

Versuch 46

Zweck: Elementaranalyse des in Versuch 45 erhaltenen weißen, kristallinen Körpers mit dem Schmelzpunkt von $148,5^{\circ}$ C.

Durchführung:

CH-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	5,233 mg	
Auswaage	: 10,680 mg CO ₂	
	1,730 mg H ₂ O	
Kohlenstoffgehalt:	55,71 %	(Theorie: 55,5 C)
Wasserstoffgehalt:	3,70 %	(" : 3,80 % H)

Selen-Bestimmung:

Einwaage-Substanz:	0,0650 g	
Auswaage Selen	: 0,0065 g	
Selengehalt	: 10,00 %	(Theorie: 10,2 % Se)

Zinn-Bestimmung: 65)

Ein Quarz-Proberöhrchen (150 mm Länge, äußerer Durchmesser 16 mm, Wanddicke: 1 mm) wurde in einer Gebläseflamme zur Gewichtskonstanz geglüht. Eine durchlochte Asbestplatte hielt dabei das Glasrohr in fast horizontaler Lage fest. Nach einer Stunde Erhitzen wurde in einem Exsiccator über 40-prozentiger Schwefelsäure 60 Minuten lang abekühlt und gewogen (das Ge-

wicht eines neuen Rohr wird erst nach wiederholtem Erhitzen gewichtskonstant).

Etwa 150 mg der zu analysierenden Substanz wurden in das Rohr eingewogen. Während sich das Rohr - von der Asbestplatte festgehalten - in Schräglage befand, wurden 30 Tropfen einer frisch dargestellten, gekühlten Mischung von gleichen Raumteilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure mittels einer Pipette sorgsam zugegeben. Das Produkt reagierte heftig unter Feuererscheinung und Freiwerden nitroser Gase. Nun wurde das Rohr wiederum in fast horizontale Lage gebracht und mit kleiner Bunsenflamme langsam erhitzt. Nach Aufhören des Rauchens wurde stärker erhitzt, um die Reste von Schwefelsäure zu vertreiben. Sobald die gesamte Flüssigkeit entfernt war, wurde unter zeitweiligem Drehen des Rohrs an der Gebläseflamme erhitzt. Unterdessen konnte mit einer Bunsenflamme am oberen Rohrteil Kondensation vermieden werden. Das Rohr wurde in der Folge wie oben im Exsiccator über 40-prozentiger Schwefelsäure abgekühlt. Das zu bestimmende Zinn wird als SnO_2 gewogen.

Einwaage Substanz:	0,1269 g	
Auswaage SnO_2	: 0,0471 g	
Zinngehalt	: 29,24 %	(Theorie: 30,5 % Sn)

Ergebnis: Die in Versuch 45 durch Umsetzung von Triphenylchlorzinn mit Natriumselenid erhaltenen weißen Kristalle mit Schmelzpunkt von $148,5^\circ \text{C}$ entsprechen der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-Se-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Versuch 47

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung der in Versuch 45 erhaltenen, weißen Kristalle in Benzol nach BECKMANN.

Durchführung:

Einwaage Substanz: 0,2318 g

Einwaage Benzol : 21,97 g

Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T = 0,075^{\circ} \text{C}$

Molekulargewicht : 717,4

Das theoretische Molekulargewicht für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-Se-Sn}$
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ beträgt: 788,4.

Ergebnis: Auch das gefundene Molekulargewicht bestätigt,
daß es sich bei den in Versuch 45 dargestellten, weißen Kri-
stallen mit Schmelzpunkt $148,5^{\circ} \text{C}$ um das gesuchte Bis-
Triphenylzinn-selenid handelt.

b. Darstellung eines trimeren, cyclischen

Dimethylzinnselenids $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_3$

Versuch 48

Zweck: Umsetzung von Dimethyldichlorzinn $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$
mit Natriumselenid in Benzol zwecks Darstellung eines poly-
meren Dimethylzinnselenids $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_x$.

Durchführung: Die Reaktion wurde in der gleichen Versuchs-
anordnung und in analoger Weise durchgeführt, wie sie in
Versuch 2 beschrieben sind. 6 g Natriumselenid (in Versuch
1 dargestellt) wurden in der Folge mit 30 ml abso-
luten Benzol versetzt. Unter Rühren tropfte dann aus einem
Tropftrichter eine Lösung von 10,5 g Dimethyldichlorzinn
(Fp. 107°C) in 60 ml absolutem Benzol zum Natriumselenid.
Die eingesetzten Mengen entsprachen einem Molverhältnis von
1 : 1. Zunächst trat ohne Wärmezufuhr Reaktion ein, was man
an der Reaktionswärme erkennen konnte. Das Reaktionsmedium
färbte sich unterdessen schnell rosa und dann braunrot. Nachdem
alles Dimethyldichlorzinn zugegeben war, wurde noch weitere
30 Minuten am Rückfluß gekocht und danach abgekühlt. Bei der
Filtration blieb rosa gefärbtes Kochsalz im Filter zurück.

Das benzolische Filtrat zeigte gelbe Farbe. Nach Auswaschen des Kochsalzes mit frischem Benzol wurden die Filtrate vereinigt und anschließend auf dem Dampfbad destilliert.

Der Rest des Benzols wurde im Wasserstrahlvakuum bei 110°C abgezogen. Es hinterblieb ein rotbrauner, fester Körper, welcher sich in Methanol umkristallisieren ließ. Dabei kristallisierte eine sehr schwach rosa gefärbte Substanz aus. Die Ausbeute betrug 8 g; das sind 73,3 % der Theorie. Das Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 119°C . Die geruchlose Substanz ist an der Luft und in Wasser beständig.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid in Benzol entstand mit einer Ausbeute von 73,3 % ein kristalliner Körper mit dem Schmelzpunkt 119°C .

Versuch 49

Zweck: Elementaranalyse der in Versuch 48 durch Umsetzung von Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid in Benzol erhaltenen Kristalle.

Durchführung:

CH-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	5,182 mg	
Auswaage	: 2,020 mg CO_2	
	1,070 mg H_2O	
Kohlenstoffgehalt:	10,64 %	(Theorie: 10,5 % C)
Wasserstoffgehalt:	2,31 %	(" : 2,6 % H)

Selen-Bestimmung:

Einwaage Substanz:	0,0865 g	
Auswaage Selen	: 0,0267 g	
Selengehalt	: 30,88 %	(Theorie: 34,7 % Se)

Zinn-Bestimmung:

Die Zinn-Analyse wurde nach der in Versuch 46 beschriebenen Methode durchgeführt.

Einwaage-Substanz: 0,1239 g
Auswaage SnO_2 : 0,0807 g
Zinngehalt : 51,54 % (Theorie: 52,2 % Sn)

Ergebnis: Die in Versuch 48 erhaltenen Kristalle entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem erwarteten Dimethylzinnselenid $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_x$.

Versuch 50

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung an dem in Versuch 48 durch Umsetzung von Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid in Benzol erhaltenen kristallinen Körper.

Durchführung: Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol nach BECKMANN durchgeführt.

Einwaage Substanz: 0,3984 g
Einwaage Benzol : 21,97 g
Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T = 0,145^\circ \text{C}$
Molekulargewicht : 637,8.

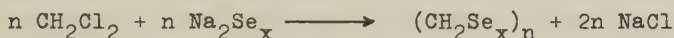
Das theoretische Molekulargewicht für ein trimeres Dimethylzinnselenid der Zusammensetzung $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_x$ beträgt 682,8.

Ergebnis: Nach der Molekulargewichtsbestimmung handelt es sich bei dem in Versuch 48 durch Umsetzung von Dimethyldichlorzinn mit Natriumselenid in Benzol erhaltenen kristallinen Körper um trimeres Dimethylzinnselenid $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Se}]_3$.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, das Verhalten verschiedener Halogenverbindungen gegenüber Seleniden zu untersuchen.

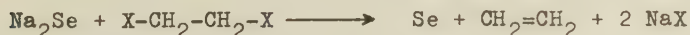
Es konnten geeignete Bedingungen ausgearbeitet werden, unter denen aus Methylenchlorid und Natriumselenid nach



in guten Ausbeuten Polyselenoformaldehyde entstehen. Es wurden Verbindungen isoliert, bei denen $x = 3, 5$ und 7 ist. Der trimere Aldehyd stellt ein übel riechendes gelbes Öl dar, das im Vakuum destillierbar ist, sich beim Erwärmen aber langsam in die pentamere Form, gelbliche Kristalle, umlagert. Am beständigsten ist der hellgelbe, nadelförmige, heptamere Selenoformaldehyd, ein 14-er-Ring aus abwechselnd 7 C-Atomen und 7 Se-Atomen, der bei 213° C unzersetzt schmilzt.

Die Umsetzung von Methylenchlorid mit überschüssigem flüssigem Selenwasserstoff im Bombenrohr bei Zimmertemperatur führt bei Gegenwart von Triäthylamin zu einem weiteren polymeren Selenoformaldehyd, dessen Molekulargewicht wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln noch nicht bestimmt werden konnte. Es fällt als gelbes Pulver an, das im Bereich von $157 - 177^\circ \text{ C}$ langsam unter Dunkelfärbung schmilzt.

Überraschenderweise reagieren 1,2-Dibromäthan bzw. 1,2-Dichloräthan mit Natriumselenid nicht wie mit Natriumsulfid unter Bildung polymerer Äthylenselenide, sondern bereits unter milden Bedingungen fast quantitativ unter Abscheidung von elementarem Selen und Natriumhalogenid, wobei nach



Äthylen entsteht.

1,3-Dibrompropan reagiert dagegen mit Natriumselenid wieder erwartungsgemäß nach



unter Bildung eines gelb-braunen, festen, in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen polymeren Propylenselenids, das bei ca. 62°C unscharf schmilzt.

Setzt man die Polyselenide Na_2Se_2 , Na_2Se_3 und Na_2Se_4 , die aus den Elementen in flüssigem Ammoniak erhalten werden, mit Methylenchlorid unter geeigneten Bedingungen um, dann erhält man in guten Ausbeuten die den THIOKOLEN entsprechenden polymeren Methylenpolyselenide.

Poly-Methylen-diselenid $(\text{CH}_2\text{Se}_2)_x$ ist eine rot-braune, knetbare, zähe Masse, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und von heißem Wasser nicht angegriffen wird. Die Verbindung ist monatelang beständig.

Poly-Methylen-triselenid $(\text{CH}_2\text{Se}_3)_x$ ist ein dunkelroter, sehr zäher Körper, der beim Erwärmen gummiähnlich wird. Er ist ebenfalls unlöslich in organischen Lösungsmitteln und wird von heißem Wasser nicht angegriffen.

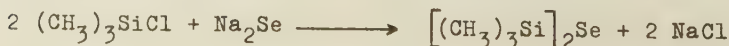
Poly-Methylen-tetraselenid $(\text{CH}_2\text{Se}_4)_x$ ist ein dunkelrotes, verhältnismäßig sprödes Produkt, das erst beim Erwärmen sich wie Gummi dehnen läßt.

Chloroform reagiert mit Natriumselenid nach



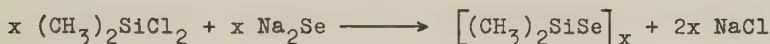
unter Bildung eines schwarzen, unlöslichen Körpers von körniger Beschaffenheit, dem die Zusammensetzung $[(\text{CH})_2\text{Se}_3]_x$ zukommt.

Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ mit Natriumselenid konnte erstmals das zu dem bereits bekannten Hexamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und Hexamethyldisilthian $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ analoge Hexamethyldisilselan nach

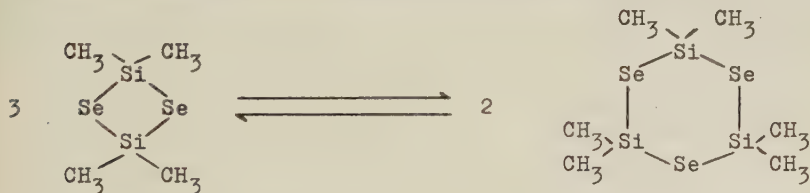


argestellt werden. Es entsteht in guter Ausbeute als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 31°C / 2 mm unzersetzt siedet. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bestätigt die Zusammensetzung. Während die neue Verbindung unter Luftabschluß beständig ist, wird sie von Luftfeuchtigkeit leicht hydrolysiert unter Bildung von Selenwasserstoff, der dabei teilweise zum elementaren Selen oxydiert wird.

Dimethyldichlorsilan reagiert mit Natriumselenid nach

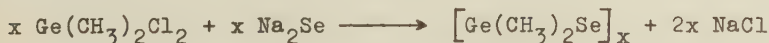


unter Bildung von polymerem Dimethylsiliziumselenid. Es besitzt zwei polymorphe Formen, die sich sehr leicht ineinander umlagern, nämlich die dimere und trimere Verbindung:

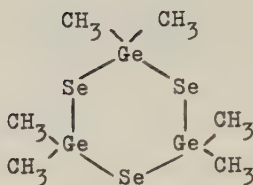


Die ölige trimere Verbindung destilliert bei ca. 100°C im Vakuum während die dimere Verbindung kristallin anfällt, sich aber teilweise in das ölige Trimere verwandelt. Beide Verbindungen riechen unangenehm nach Selenwasserstoff und sind an der Luft nur kurze Zeit beständig.

Dimethyldichlorgerman reagiert mit Natriumselenid unter Stickstoffatmosphäre nach



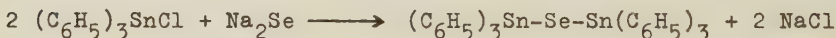
unter Bildung von polymerem Dimethylgermaniumselenid. Man erhält in guter Ausbeute die im Ölpumpenvakuum oberhalb 90°C flüchtige, trimere Form:



welche rautenförmige, farblose Kristalle darstellt, die bei 53° C schmelzen.

Das Hexamethyltrigermaselen, das in Benzol löslich ist, riecht nicht so stark nach Selenwasserstoff wie die entsprechende Siliziumverbindung. Dies rührt von der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit der Germaniumverbindung her, die in kaltem Wasser kaum reagiert und erst beim Erwärmen unter Zischen hydrolysiert wird.

Triphenylzinnchlorid reagiert mit Natriumselenid nach

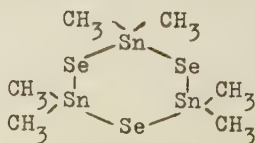


mit guten Ausbeuten unter Bildung des bisher unbekannten Bis-triphenylzinnseleids, das sich aus Äthanol umkristallisieren läßt. Es fällt in Form schöner, weißer Nadeln an, die bei $148,5^{\circ}$ C schmelzen. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bestätigt die Zusammensetzung. Die völlig geruchlose Verbindung reagiert selbst mit kochendem Wasser praktisch nicht.

Dimethyldichlorstannan reagiert mit Natriumselenid in siedendem Benzol unter Stickstoffatmosphäre nach



unter Bildung des trimeren, bisher unbekannten Dimethylzinnseleids:



Die Verbindung bildet schwach rosa gefärbte Nadeln, die bei 119° C scharf schmelzen. Sie ist geruchlos und selbst gegen kochendes Wasser beständig.

E. L I T E R A T U R

- 1) A.W. HOFMANN, Lieb. Ann. Chem. 145. 360 (1868)
- 2) A. WOHL, Ber. chem. Ges. 19. 2344 (1886)
- 3) J. de LATTRE, Bull. Soc. Chim. Belg. 26. 323 (1912)
- 4) M. SCHMIDT, K.O. BLÄTTNER, Diplomarbeit, Univ. München 1958.
- 5) A. HUSEMANN, Ann. Chem. 126. 294 (1863)
- 6) L. VANINO, A. SCHINNER, J. pr. Chem. (2)91. 121 ff (1915)
- 7) A. SCHRÖDER, Ber. chem. Ges. 4. 403 (1871)
- 8) H.J. BRIDGER, R.W. PITTMANN, J. Chem. Soc. Lond. 1371 (1950)
- 9) T.G. PEARSON, R.H. PURCELT, G.S. SAIGH, J. Chem. Soc. Lond.
415 f (1938)
- 10) W. KLEMM, H. SODOMANN, P. LANGMESSER, Z. anorg. allg. Chem.
241. 281 (1939). vergl. C. HUGOT, Compt. rend. 129. 299 (1899)
- 11) G. BRAUER, Handbuch d. präp. anorg. Chem. Seite 323.
- 12) H. UELSMANN, Lieb. Ann. 116. 127 (1860)
- 13) Sh. MUSPRATT, Quart. J. chem. Soc. Lond. 2. 54 (1850)
- 14) F. WÖHLER, J. DEAN, Lieb. Ann. Chem. 97. 5 (1856)
- 15) B. RATHKE, Lieb. Ann. Chem. 152. 211 (1869)
- 16) C.L. JACKSON, Ber. chem. Ges. 7. 1277 (1874)
vergl. Lieb. Ann. Chem. 179. 1
- 17) C. FABRE, Ann. Chim. Phys. (6) 10. 500 (1887)
- 18) H. LUX, Anorg.chem. Experimentierkunst 1954, Seite 515 f
- 19) J.H. HIBBEN, Bur. Standarts J. Res. 3. 97 (1929)
- 20) B. WURTZSCHMITT, Chem. Zeitung 74. 356 (1950)
- 21) E.H. SHAW jr., E. EMMERT REID, J. Am. Soc. 49. 2330 (1927)
- 22) H. ROSE, Pogg. Ann. 113. 472, vergl. Zeitschr. anal.Chem. 1.
73 (1862)
- 23) V. LENHER, C.H. KAO, J. Am. Soc. 47. 2454 (1925)
- 24) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem. 19. 382 - I, 804
- 25) R. de FORCRAND, H. FONZES-DIACON, Compt. rend. 134. 172
(1902) vergl. Ann. Chim. Phys. (7)26. 252 (1902)
- 26) R. de FORCRAND, H. FONZES-DIACON, ebenda S. 171, 229
- 27) J.C. PATRICK, (verschied. Patente)
Chem. Zentralblatt, 1931, 1932, 1933, 1935,
1937, 1941, 1944, 1947, 1952.

- 28) L. TSCHUGAEFF, Ber. chem. Ges. 42. I. 52 (1909)
- 29) A. LADENBURG, C. KRÜGEL, Ber. chem. Ges. 32. 49 (1899)
- 30) G.T. MORGAN, F.H. BURSTALL, J. Chem. Soc. Lond. I 1099 (1929),
II, 2199 (1929)
- 31) J. v. BRAUN, A. TRÜMLER, Ber. chem. Ges. 43. 545 (1910)
vergl. B. GRISCHKEVITSCH, P. TROCHIMOVSKY, J. Russ. Chem.
Soc. 48. 901 (1916)
- 32) L. HAGELBERG, Ber. chem. Ges. 23. 1090 (1890)
- 33) E.M. FETTES, J.S. JORCZAK, "High Polymers" Vol. IX.
SCHIDKNECHT, "Polymer Processes" S. 475.
- 34) G. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem. S.281 ff
- 35) T.G. PEARSON, P.L. ROBINSON, J. Chem. Soc. Lond. 1304 (1930)
- 36) E. FILHOL, J.B. SENDERENS, Compt. rend. 96. 839 (1883)
- 37) J. BLOCH, F. HÖHN, Ber. chem. Ges. 41. 1961 (1908)
- 38) F. FEHER, M. BAUDLER. Z. anorg. allg. Chem. 258. 147 (1949)
- 39) F.W. BERGSTROM, J. Am.Soc. 48. 149 (1926)
- 40) C.H. MATHEWSON, J. Am. Soc. 29. 867 (1907)
- 41) F.W. BERGSTROM. loc. cit. S. 151
- 42) T.G. LEVI, Rend. Att. Acc. Linc. (5) 32. I 5669 (1923)
vergl. (6) 9. 170 (1928), Gazz. chim. 54. 396
- 43) F.O. RICE, A.L. GLASERBROOK, J. Am. Soc. 56. 2381 (1934)
vergl. Chem. Rev. 17. 60 (1935)
- 44) L. BELCHETZ, Trans. Farad. Soc. 30. 170 (1934)
- 45) G.T. MORGAN, H.D.K. DREW, J. Chem. Soc. 127. 533 (1925)
- 46) G. PELLINI, E. QUEREICH, Atti Linc. (5) 19. II 350 (1910)
- 47) C. HUGOT, Compt. rend. 129. 388 (1899)
- 48) A. KRAUS, C.Y. CHIU, J. Am. Chem. Soc. 44. 2004 f (1922)
- 49) M. BERTHELOT, C. FABRE, Ann. Chim. Phys. (6) 14. 106 (1888)
- 50) L. TSCHUGAEFF, W. CHLOPIN, Ber. chem. Ges. 47. 1270 (1914)
- 51) E. DEMERCAY, Bull. Soc. Chim. (2) 40. 99 (1883)
- 52) V. LENHER, A.W. HOMBERGER, J. Am. Soc. 30. 390 f (1908)
- 53) H.J. BACKER, J.B.G. HURENKAMP, Rec. Trav. Chim. 61.
802/8 (1942)
- 54) C. EABORN, J. Chem. Soc. Lond. 3077 (1950), vergl. C.S.
MARVEL, H.N. CRIPPS, J. Polym. Sci. 9. 53/60 (1952)
C. CHAMPETIER, et al. Compt. rend. 234. 1985 (1952)
- 55) GENERAL ELECTRIC, A.P. 2 567 724 (1951)
- 56) E. WIBERG, C. DATHE, Diplomarbeit, Univ. München 1955

- 57) M.Y. ETIENNE, Compt. rend. Acad. Sci. 235. 966 (1952)
- 58) E. WIBERG, W. STURM, Z. Naturforschg. 8b. 530 f (1953)
- 59) E.G. ROCHOW, J. Am. Soc. 70. 1801 (1948)
- 60) E.A. FLOOD, J. Am. Soc. 54. 1663 (1932)
- 61) H.H. ANDERSON, J. Am. Soc. 72. 195 (1950)
- 62) C.E. TRAUTMANN, H.H. AMBROSE, US Pat. 2,416,360
Chem. Abstr. 42. 2760 (1948)
- 63) O.H. JOHNSON, Chem. Rev. 48. 259 ff (1951)
- 64) E.B. JOHNSON, L.M. DENNIS, J. Am. Soc. 47. 791 f (1925)
- 65) K.A. KOZESCHKOV, Ber. chem. Ges. 61. 1661 (1928)

Lebenslauf

Am 15. März 1928 wurde ich, Heinz R u f , als Sohn des jetzt pensionierten Kreisschulrats Franz R u f und seiner Ehefrau Anna, geb. F e r a r a , In Mannheim geboren.

Von 1934 bis 1939 besuchte ich die Volksschule in Ham-
bach/Pfalz, danach die Oberschule in Neustadt an der Wein-
straße (1939/46) und das Realgymnasium Kolleg St. Blasien
im Schwarzwald (1946/49). Im Jahre 1949 machte ich in Frei-
burg/Br. das Zentralabitur.

Seit dem Sommersemester 1950 bin ich an der naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität München immatriku-
liert. Im Februar 1955 legte ich das Diplom-Vorexamen und
im Januar 1958 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. In der
Zeit von März 1958 bis September 1960 führte ich am Insti-
tut für Anorganische Chemie der Universität München unter
Leitung von Herrn Priv. Doz. Max S c h m i d t meine
Diplom- und Doktorarbeit durch.

